

**Caracterização mecânica de nanocompósitos de
poli(adipato de butileno-co-tereftalato de butileno)
a diferentes velocidades de deformação**

Tiago Manuel Oliveira Dias

Dissertação de Mestrado

Orientador: Prof. Rui Jorge Sousa Costa de Miranda Guedes



Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica

Junho de 2017

Caracterização mecânica de nanocompósitos de poli(adipato de butileno-co-tereftalato de butileno) a diferentes velocidades de deformação

Tiago Manuel Oliveira Dias

Dissertação de Mestrado

Orientador: Prof. Rui Jorge Sousa Costa de Miranda Guedes



Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica

Junho de 2017

*“A person who never made a mistake
never tried anything new”*

- Albert Einstein

Resumo

Os polímeros naturais têm apresentado um forte crescimento nas últimas décadas devido a um aumento da consciencialização ecológica. Estes apresentam uma degradação rápida e sem prejuízos ambientais comparativamente ao polímeros de origem sintética. Embora sejam ambientalmente competentes, os polímeros biodegradáveis apresentam limitações em termos das suas propriedades mecânicas. Essas limitações podem ser combatidas através da introdução de reforços de nanopartículas.

Os materiais poliméricos apresentam um comportamento viscoelástico e recorreram-se a modelos de viscoelasticidade e a leis constitutivas que descrevem o seu comportamento mecânico. Foi elaborado um modelo que incluem elementos de molas e amortecedores, o modelo de Burgers, para caracterizar quantitativamente o comportamento mecânico através da determinação dos parâmetros do modelo.

Neste projeto estudou-se a influência da introdução de nanopartículas da argila Cloisite 30B na matriz do polímero poli(adipato de butileno-co-tereftalato de butileno) através da realização de ensaios de tração com imposição de diferentes velocidades de deformação. Os provetes foram carregados e descarregados a uma velocidade constante e foi verificada a influência da velocidade de deformação, do processo de fabrico utilizado e também do teor de argila na matriz polimérica.

Conclui-se, através da análise gráfica dos ensaios e do ajuste do modelo de Burgers às curvas experimentais que os nanocompósitos apresentam melhorias significativas nas propriedades mecânicas em relação ao polímero que lhe deu origem. Obtiveram-se melhorias no comportamento mecânico com o aumento do teor da argila C30B e verificou-se a influência da velocidade de deformação no comportamento dos materiais viscoelásticos.

Mechanical Characterization of poly(butylene adipate-co-terephthate) (PBAT) nanocomposites at different strain rates

Abstract

Natural polymers have shown strong growth in the last decades due to an ecological awareness. These materials present a rapid degradation and without environmental damages compared to polymers of synthetic origin. However, biodegradable polymers have limitations in terms of mechanical properties although being environmental friendly. These limitations can be tackled with the introduction of nanoparticle reinforcements.

Polymeric materials exhibit a viscoelastic behavior and they are based on viscoelastic models and constitutive laws that describe mechanical behavior. It was elaborated a model that includes elements of springs and dashpots, the Burgers model, to characterize and to quantify the mechanical behavior through the determination of the parameters of the model.

In this project, the influence of the introduction of Cloisite 30B clay nanoparticles on the poly(butylene adipate-co-terephthalate) polymeric matrix was studied by performing tensile tests with different strain rates. These tests were done at a constant strain rate and the influence of the strain rate, manufacturing process and the clay content in the polymeric matrix were checked.

It was concluded, through data and graphic parsing and its adjustments to the Burgers model, that the nanocomposites show significant improvements in the mechanical properties in relation to the original polymer. Improvements were achieved in the mechanical behavior with increasing C30B clay content and the influence of strain rate on the behavior of viscoelastic materials was observed.

Agradecimentos

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer ao meu orientador, Professor Rui Miranda Guedes, pelo apoio, disponibilidade e conhecimento transmitido ao longo da realização da dissertação.

Um agradecimento à equipa do Laboratório de Ótica e Mecânica Experimental (LOME) por me receberem e ajudarem na realização deste projeto.

Um obrigado ao Tiago Tibério pela produção e cedência dos provetes em colaboração com a Universidade Federal de Campina Grande e a Universidade Federal do Rio Grande do Norte segundo as orientações da Professora Laura Hecker de Carvalho do Professor Eduardo Luís Canedo.

Pretendo também agradecer à minha família, em especial aos meus pais Maria José e Fernando e à minha irmã Joana, e à minha namorada Alexandra pelo amor e carinho incondicionais que sempre me habituaram e que se tornou muito valioso.

Por fim, um obrigado aos meus amigos pelo companheirismo e amizade durante todo o curso.

Acknowledgments

I want to thank Anurag Singh for the availability and his assistance on the tensile tests, its monitoring and the knowledge transmitted throughout all thesis.

Índice de Conteúdos

1	Introdução	1
2	Revisão bibliográfica	5
2.1	Biomateriais	5
2.2	Polímeros de baixa resistência	6
2.3	Nanotecnologia	7
2.4	Nanocompósitos	8
2.5	Poli(adipato de butileno-co-tereftalato de butileno) PBAT	8
2.6	Argila	10
2.7	Montmorilonita Cloisite	11
2.8	Nanocompósitos de argila.....	13
2.8.1	<i>Morfologia dos nanocompósitos</i>	14
2.8.2	<i>Métodos de preparação</i>	15
2.8.3	<i>Propriedades</i>	16
2.9	Comportamento Mecânico dos Materiais Poliméricos.....	17
2.9.1	<i>Viscoelasticidade</i>	18
2.9.2	<i>Ensaio de Relaxação de tensões</i>	19
2.9.3	<i>Ensaio de fluência</i>	20
2.9.4	<i>Ensaio de Tração</i>	21
2.10	Modelos constitutivos da viscoelasticidade	22
2.10.1	<i>Elementos básicos: Mola e Amortecedor</i>	23
2.10.2	<i>Modelo de Maxwell</i>	24
2.10.3	<i>Modelo de Kelvin-Voight</i>	26
2.10.4	<i>Modelo de Burgers</i>	27
3	Materiais e Método	31
3.1	Materiais	31
3.1.1	<i>Matriz - Poli (adipato de butileno-co-tereftalato de butileno) PBAT</i>	31
3.1.2	<i>Carga - Cloisite 30 B</i>	32
3.1.3	<i>Preparação dos materiais</i>	32
3.1.4	<i>Preparação dos provetes</i>	33
3.2	Ensaio experimental.....	34
3.2.1	<i>Provetes</i>	37
4	Resultados e Discussão	39
4.1	Resultados experimentais e discussão	39
4.1.1	<i>Influência da velocidade de deformação</i>	39
4.1.2	<i>Influência do processo de fabrico</i>	41
4.1.3	<i>Influência da argila C30B</i>	42

4.1.4	<i>Tensão máxima</i>	44
4.1.5	<i>Ciclos de carga-descarga</i>	45
4.2	Ajuste dos resultados experimentais ao modelo de Burgers	45
4.2.1	<i>Influência da velocidade de deformação e processo de fabrico</i>	47
4.2.2	<i>Influência da argila C30B</i>	49
4.2.3	<i>Tempo de relaxação</i>	55
5	Conclusões	57
5.1	Trabalhos futuros	58
6	Referências	59
	Anexos	63

Índice de Figuras

Figura 1.1 - Ciclo de vida ideal de polímeros biodegradáveis (Brito <i>et al.</i> ,2011).	2
Figura 2.1 - Visão multidisciplinar da nanotecnologia (Amanda,2014).	7
Figura 2.2 - Representação da estrutura química do polímero PBAT (Bittmann <i>et al.</i> ,2012).	9
Figura 2.3 - Estrutura molecular da montmorilonita filossilicatos 2:1 (Komatsu <i>et al.</i> ,2014).	11
Figura 2.4 - Características hidrofóbicas dos diferentes tipos e graus de Cloisite (Komatsu <i>et al.</i> ,2014).	12
Figura 2.5 - Morfologia dos nanocompósitos de argila (Sinha Ray e Okamoto,2003).	14
Figura 2.6 - Padrão de WAXD e imagens retiradas da Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) dos três tipos de nanocompósitos(Camargo <i>et al.</i> ,2009).	15
Figura 2.7 - Métodos de preparação de nanocompósitos de argila (Quispe <i>et al.</i> ,2007).	16
Figura 2.8 – Comportamento ideal no ensaio de relaxação de tensão (Ward e Hadley,1993).	20
Figura 2.9 - Curva típica de ensaio de fluência com escala de tempo linear (a) e escala logarítmica (b) (Chanda e Roy,2006).	20
Figura 2.10 - Curvas de fluência do polímero Poli (metacrilato de metilo) a temperatura de 20°C (Chanda e Roy,2006).	21
Figura 2.11 - Diagrama típico de ensaio de tração de materiais poliméricos.	22
Figura 2.12 - Elemento de mola e a sua resposta em função do tempo (Canevarolo Jr,2002).	23
Figura 2.13 - Elemento amortecedor e a sua resposta em função do tempo (Canevarolo Jr,2002).	24
Figura 2.14 - Modelo de Maxwell.	25
Figura 2.15 - Fluência, descarga e recuperação no modelo de Maxwell [adaptada de Ebert <i>et al.</i> (2011)].	25
Figura 2.16 - Modelo de Kelvin-Voight [adaptada de Ebert <i>et al.</i> (2011)].	26
Figura 2.17 - Modelo de Burgers [adaptada de Ebert <i>et al.</i> (2011)].	27
Figura 2.18 - Estudo da sensibilidade na influência dos parâmetros do modelo de Burgers (Ebert <i>et al.</i> ,2011)..	29
Figura 3.1 - Instron ElectroPlus E100.	34
Figura 3.2 - Comparação do ensaio experimental com o modelo de Burgers.	35
Figura 3.3 – Dimensões do provete normalizado segundo a norma ASTM D638.	37
Figura 3.4 - Provete real.	37
Figura 4.1 - Influência da velocidade de deformação do provete que contém PBAT puro.	40
Figura 4.2 - Influência da velocidade de deformação do provete contendo a matriz do polímero PBAT e reforçado com 5.0% C30B.	41
Figura 4.3 - Relação entre tensão e deformação dos provetes PBAT puro e PBAT processado.	42
Figura 4.4 - Influência da introdução de nanopartículas de argila C30B na matriz polimérica PBAT.	43
Figura 4.5 - Ciclos de carga e descarga a velocidade de deformação de 500 mm/min.	45
Figura 4.6 - Comparação do modelo com o ensaio experimental.	46
Figura 4.7 - Elementos do modelo de Burgers.	46
Figura 4.8 - Comparação da curva experimental com o modelo dos materiais PBAT puro e processado realizado a velocidade de deformação de 50 mm/min.	49
Figura 4.9 - Comparação da curva experimental com o modelo representando a influência da argila a velocidade de deformação de 50 mm/min.	50

Figura 4.10 - Influência da velocidade de deformação e do material do provete no módulo de elasticidade $E1$.	52
Figura 4.11 - Influência da velocidade de deformação e do material do provete no módulo de elasticidade $E2$.	53
Figura 4.12 - Evolução do parâmetro $\eta1$ com a velocidade de deformação e o tipo de material em escala logarítmica de base 10.	53
Figura 4.13 - Evolução do parâmetro $\eta2$ com a velocidade de deformação e o tipo de material em escala logarítmica de base 10.	54
Figura 4.14 - Influência da velocidade de deformação e do teor de C30B no tempo de relaxação em escala logarítmica de base 10.	55
Figura A. 1 - Influência da velocidade de deformação do PBAT Processado.	63
Figura A. 2 - Influência da velocidade de deformação do provete contendo a matriz do polímero PBAT e reforçado com 2.5% de C30B	63
Figura A. 3 - Influência da velocidade de deformação do provete contendo a matriz do polímero PBAT e reforçado com 7.5% de C30B.	64
Figura A. 4 - Influência do processo de fabrico do provete a velocidade de deformação de 5 mm/min.	64
Figura A. 5 - Influência do processo de fabrico do provete a velocidade de deformação de 50 mm/min.	64
Figura A. 6 - Influência do teor da argila C30B a velocidade de deformação de 5 mm/min.	65
Figura A. 7 - Influência do teor da argila C30B a velocidade de deformação de 50 mm/min.	65

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 - Estruturas químicas dos surfactantes residentes na superfície das argilas e o espaço intercamadas das argilas comerciais produzidas pela <i>Southern Clay Products</i>	12
Tabela 3.1 - Propriedades típicas do Ecoflex F Blend C1200.	32
Tabela 3.2 - Condições dos ensaios realizados.	36
Tabela 4.1 - Valores de tensão máxima para cada condição do ensaio de tração.	44
Tabela 4.2 - Influência da velocidade de deformação nos parâmetros do modelo de Burgers para o PBAT puro e processado.	48
Tabela 4.3 - Evolução dos parâmetros do modelo de Burgers com a percentagem de argila C30B em condições de velocidade de deformação de 5 mm/min.	51
Tabela 4.4 - Evolução dos parâmetros do modelo de Burgers com a percentagem de argila C30B em condições de velocidade de deformação de 50 mm/min.	51
Tabela 4.5 - Evolução dos parâmetros do modelo de Burgers com a percentagem de argila C30B em condições de velocidade de deformação de 500 mm/min.	52

Lista de Símbolos

Acrónimos

ASTM	American Society for Testing and Materials
BASF	Badische Anilin & Soda Fabrik
C-NMR	Carbon Nuclear Magnetic Resonance
C30B	Cloisite 30B
CH ₄	Metano
CO ₂	Dióxido de Carbono
CPNC	Clay Polymer Nanocomposite
DIN	Deutsches Institut für Normung
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DRX	Difração de Raios X
<i>EQMR</i>	Erro quadrático médio relativo
ISSO	International Organization for Standardization)
MET	Microscopia Eletrónica de Transmissão
MMT	Montmorilonita
PA	Poliamida
PBAT	Poli(adipato de butileno-co-tereftalato de butileno)
PP	Polipropileno
WVTR	Moisture Vapor Transmition Rate

Variáveis

A	área efetiva do provete
d	deslocamento medido no ensaio de tração
Δt	intervalo de tempo
E	módulo de elasticidade
E_1	constante da mola da componente elástica
E_2	constante da mola da componente viscoelástica
F	força lida no ensaio de tração
ε	deformação total de engenharia
ε_1	deformação elástica
ε_2	deformação viscoplástica
ε_3	deformação viscoelástica
ε_T	deformação verdadeira
η	constante de viscosidade do amortecedor
η_1	constante do amortecedor da componente viscoplástica
η_2	constante do amortecedor da componente viscoelástica
l_0	comprimento de referência inicial entre as amarras
N	número de instâncias de tempo
σ	tensão de engenharia
$\sigma_{exp,i}$	valor da tensão da curva experimental no instante i
$\sigma_{m,i}$	valor da tensão do modelo de Burgers no instante i
σ_T	tensão verdadeira
t	tempo
t_R	tempo de relaxação

1 Introdução

As primeiras misturas de polímeros surgiram entre 1820 e 1824 por Thomas Hancock onde este começou por introduzir a borracha, em Inglaterra, através do desenvolvimento de um misturador. Mais tarde, em 1939, Charles Goodyear (EUA) descobriu a vulcanização quando verificou que a borracha natural se tornava elástica quando misturada com enxofre e aquecida (Paiva,2006). O termo polímero foi criado pelo famoso químico alemão J. Berzelius em 1832. Na realidade, tentou criar um termo para diferenciar moléculas orgânicas que possuíam os mesmos elementos químicos mas não necessariamente as mesmas propriedades químicas (Hage Jr.,1998).

Os materiais poliméricos são atualmente materiais utilizados em larga escala na vida quotidiana e num vasto campo de aplicações como na indústria aeronáutica, automóvel, para utilizações médicas e muitas outras. Esta intensa procura pelo desenvolvimento e caracterização de novos materiais capazes de satisfazer as necessidades em termos mecânicos e estruturais em engenharia, tem levantado várias questões relacionadas com a consciência ambiental. Assim, tem sido alvo de pesquisa e investigação nas últimas décadas, a procura de alternativas de modo a minimizar os impactos ambientais , sendo a utilização de materiais biodegradáveis uma opção bastante viável (Brito *et al.*,2011).

Os biopolímeros são polímeros ou copolímeros produzidos a partir de matérias-primas de fontes renováveis e são caracterizados como tendo um ciclo de vida curto quando comparados com materiais provenientes de fontes fósseis (Kaplan,1998). Quando um material biodegradável é obtido exclusivamente de recursos renováveis, podemos chamá-lo de um material polimérico verde. Os materiais poliméricos vindos de fontes renováveis oferecem uma resposta viável para manter ecologicamente atraente o desenvolvimento da tecnologia.

Os materiais naturais têm atraído um interesse público por diversos fatores, salientando a inovação no desenvolvimento de materiais a partir de biopolímeros, a degradação biológica completa, a redução do volume de lixo, a proteção do clima através da redução do dióxido de

carbono libertado, bem como as possibilidades de aplicação dos recursos agrícolas para a produção de biomateriais verdes (Lörcks,1998).

O ciclo de vida dos polímeros biodegradáveis é representado na Figura 1.1.

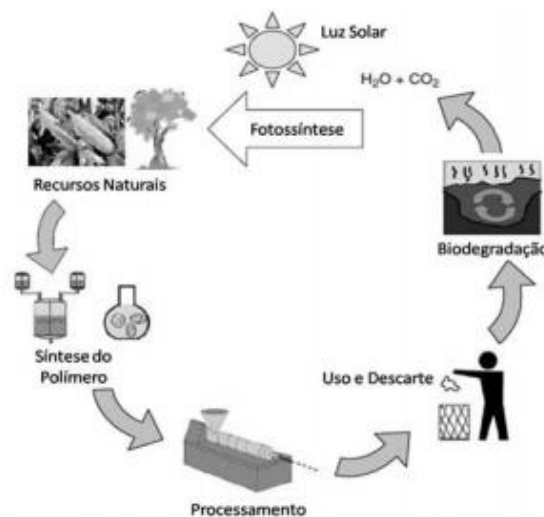


Figura 1.1 - Ciclo de vida ideal de polímeros biodegradáveis (Brito *et al.*,2011).

A utilização destes materiais verdes apresenta ainda algumas limitações em termos de propriedades mecânicas, nomeadamente em aplicações que apresentem requisitos um pouco mais restritos. Aumentou assim a possibilidade de alterar este tipo de materiais recorrendo à introdução da ciência da nanotecnologia.

Vários setores de aplicação têm introduzido materiais nanocompósitos em vários campos de aplicação como construção civil, aplicações médicas, proteção balística, entre outros. Este fenómeno deve-se ao facto de estes materiais poderem competir com as soluções convencionais, mostrando elevados níveis de desempenho (Guedes,1997).

Este projeto tem como objetivo a caracterização mecânica do material polimérico PBAT e os seus compósitos associados e verificar a influência da velocidade de deformação, o processo de fabrico e a introdução da argila C30B na matriz do polímero no comportamento mecânico e viscoelástico. Para tal, realizaram-se ensaios de tração utilizando provetes de materiais distintos e processados de modo diferente a velocidade de deformação distintas. Por fim, foram comparados graficamente através de modelos teóricos e leis constitutivas.

Após a elaboração do modelo de representação do comportamento viscoelástico em termos da relação entre tensão e deformação, resulta uma equação que contém parâmetros que são ajustáveis de modo a alterar as propriedades dos elementos do modelo. Mediante a comparação dos parâmetros, é possível efetuar uma avaliação quanto às melhorias mecânicas, ou seja, os

parâmetros do modelo utilizado fornece-nos a informação sobre as componentes elásticas, viscoelásticas e viscoplásticas possibilitando a quantificação e posterior avaliação das características do material.

De modo a atingir os objetivos propostos, o estudo realizou-se em duas principais etapas. A primeira com uma recolha bibliográfica, de modo a obter a informação necessária sobre o tema e quais as leis constitutivas que podem ser ajustáveis às curvas dos ensaios experimentais. A segunda etapa consistiu na realização dos ensaios de tração nas condições previamente estabelecidas.

Os ensaios experimentais foram realizados no laboratório de ótica e mecânica experimental (LOME) da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

No capítulo 2 está apresentada a revisão bibliográfica onde são discutidos os temas principais da dissertação. São apresentadas informações sobre o que foi já realizado por investigadores e a informação teórica relevante sobre os materiais poliméricos, em destaque, o polímero utilizado e a respetiva carga ao qual se pretende avaliar a sua influência. Também neste capítulo estão apresentados o comportamento mecânico dos materiais viscoelásticos e os modelos que podem prever ou estimar o mesmo comportamento.

Os materiais e o modo de preparação dos provetes testados são apresentados no capítulo 3. Neste, estão abordados os procedimentos dos ensaios experimentais bem como as suas condições e os instrumentos usados. São também apresentadas as dimensões relevantes dos provetes utilizados.

No capítulo 4 estão apresentados os resultados mais relevantes e importantes dos ensaios experimentais. Estes são representados graficamente e mostram a relação entre a tensão verdadeira e a deformação verdadeira do material estudado. Neste capítulo são discutidos os resultados das representações incluindo a influência da velocidade de deformação do ensaio de tração, a influência do processo de fabrico e a influência do teor de nanopartículas de argila no comportamento mecânico do polímero. É também feito um ajuste dos parâmetros do modelo de Burgers de modo a avaliar os materiais estudados.

Por fim, no capítulo 5 são apresentadas as conclusões retiradas após a realização deste trabalho e as melhorias e sugestões para possíveis trabalhos futuros.

2 Revisão bibliográfica

2.1 Biomateriais

A degradação do ambiente causada pela ação humana tem impulsionado a procura de soluções compatíveis com o crescimento social e económico. Recentemente, a discussão crítica sobre a preservação dos recursos naturais e o aumento da consciência ambiental têm levado a um crescente interesse em relação aos biomateriais com foco em matérias-primas renováveis, sabendo que um dos principais problemas ambientais criados pela civilização contemporânea nas sociedades industriais é o aumento de produtos plásticos descartados em aterros tais como recipientes de alimentos, filmes, espumas e garrafas (A. K. Mohanty,2000). A reciclagem de peças usadas é vista como uma possível solução, mas esta, é uma resposta universal para a eliminação de resíduos plásticos. Uma abordagem promissora é, então, a utilização de materiais biodegradáveis (Kaplan,1998).

Swift, (1993) propôs que “um polímero pode ser aceite como ambientalmente degradável quando é degradado por qualquer tipo de processo (biodegradação, fotodegradação, oxidação ou hidrólise) e nele não deixe qualquer resíduo nocivo no ambiente”.

Os polímeros biodegradáveis dispostos em ambientes bioativos degradam-se pela ação enzimática de microrganismos tais como bactérias, fungos e algas. As suas cadeias poliméricas também podem ser quebradas por processos não enzimáticos tais como hidrólise química. A biodegradação converte-as em CO₂, CH₄, água, biomassa, matéria húmica e outras substâncias naturais sendo assim naturalmente degradados por processos biológicos (Gross e Kalra,2002, Bastioli,2005, Ebnesajjad,2012).

Os métodos para modificar plásticos biodegradáveis e expandir a sua aplicação sem afetar negativamente a biodegradabilidade do material são cada vez mais importantes, havendo a intenção de desenvolver produtos poliméricos respeitadores do ambiente. Os avanços no processamento e modificação dos mesmos tornam os plásticos biodegradáveis com maior capacidade de competir em relação aos polímeros de origem no petróleo (Shahlari e Lee,2008, Song *et al.*,2009).

Os polímeros naturais têm sido utilizados em diversas aplicações devido às suas características singulares, tais como disponibilidade abundante, biodegradabilidade e renovabilidade. Estes polímeros são conhecidos por produzir menos efeitos tóxicos quando comparados com polímeros sintéticos. Atualmente existe um enorme trabalho de investigação sobre este tipo de polímeros de modo a melhorar as aplicações existentes através da afinação das propriedades e melhorando a estabilidade dos polímeros (Doppalapudi *et al.*,2015).

2.2 Polímeros de baixa resistência

Os polímeros denominados termoplásticos apresentam várias propriedades que são atrativas no mundo da engenharia: baixa densidade, baixo custo, facilidade de deformar, ductilidade e, dependendo da sua origem e aditivos, a sustentabilidade. Assim, o uso deste tipo de materiais tem tido um grande crescimento durante as últimas décadas.

Este tipo de polímeros pode apresentar um comportamento bastante dúctil envolvendo elevadas deformações elástica e plástica. A elasticidade dos polímeros tem duas origens: contribuição energia elástica relativa à distância de ligação e a mudança de entropia envolvendo a assemblagem de moléculas. Voltando a atenção para a resposta plástica dos polímeros, a deformação inelástica é relativa ao movimento relativo entre cadeias de moléculas (Polanco-Loria *et al.*,2010, McCrum *et al.*,1997).

Os materiais macios normalmente exibem um comportamento viscoso dependente da velocidade de deformação e apresentam uma grande capacidade de deformação, alta resistência e dureza extremamente alta (Zhang *et al.*,2015, Lu *et al.*,2016). Estes são amplamente utilizados em aplicações de absorção de energia, robótica macia, bioengenharia e instrumentos médicos (Lu *et al.*,2017).

Os termoplásticos comerciais quando aplicados em peças técnicas, de elevada precisão, apresentam algumas limitações, tais como o elevado coeficiente de expansão e propriedades mecânicas inferiores às requeridas como a resistência mecânica e a rigidez. Como já referido, o campo de aplicação dos polímeros tem sido largamente ampliado nos últimos anos, ocupando espaços pertencentes a outros materiais. Estas novas aplicações requerem, necessariamente, novas propriedades para que se cumpram as especificações mais exigentes ao nível de engenharia. Uma das formas de modificar as propriedades dos polímeros é por meio da incorporação de cargas recorrendo à tecnologia de nanopartículas (Boesel,2001, Rodrigues *et al.*,2007).

2.3 Nanotecnologia

A nanotecnologia estende a ciência de materiais para o domínio de partículas e interfaces com dimensões extremamente pequenas, da ordem do nanómetro (Quina,2004). Pode ser definida como o estudo, desenho, criação, síntese, manipulação e aplicação de materiais através do controlo da matéria em escala nanométrica e a exploração de fenómenos e propriedades da matéria em nanoescala (Bizarria,2007, Filipponi e Sutherland,2013).

Os primeiros conceitos de nanotecnologia foram introduzidos pelo físico americano Richard Feynman em 1959 na sua famosa palestra *There's plenty of room at the bottom* (Quispe *et al.*,2007). Em 1974 foi criado o termo “Nanotecnologia” por Naorio Taniguchi, investigador da universidade de Tóquio, “A nanotecnologia consiste essencialmente num processo de separação, consolidação e deformação de materiais por um átomo ou por uma molécula” (Schultz,2007, Sousa,2013).

A nanotecnologia tem atraído o interesse de inúmeros grupos de pesquisa em todo o mundo, devido ao seu enorme potencial de aplicação nos mais variados setores industriais e ao impacto que os seus resultados podem dar ao desenvolvimento tecnológico e económico (Duran *et al.*,2006). Assim, a nanotecnologia representa uma gama de tecnologias. Apesar da diversidade de definições dependendo dos campos de aplicação e objetivos, todos compartilham e giram em torno dos mesmos princípios: tamanho em nanoescala, propriedades únicas, manipulação e controlo de matéria em escala atómica (Mata *et al.*,2015).

A nanotecnologia pode ser vista como uma área multidisciplinar que tem a colaboração de investigadores de diferentes áreas. Existe a possibilidade de manipular a matéria com uma enorme gama de benefícios em diversas áreas, como pode ser observado na Figura 2.1.

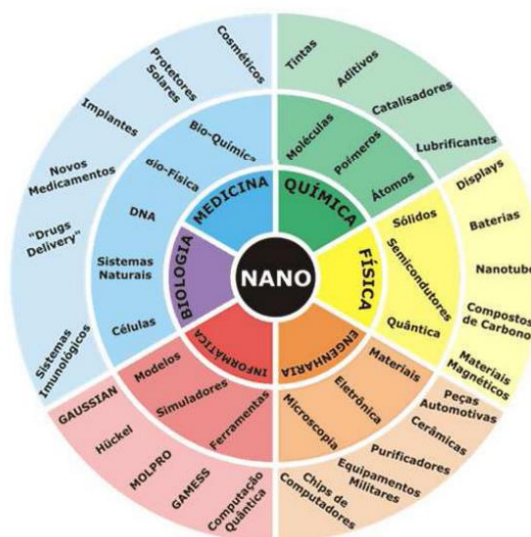


Figura 2.1 - Visão multidisciplinar da nanotecnologia (Amanda,2014).

2.4 Nanocompósitos

Os nanomateriais são um subconjunto importante da nanotecnologia. Richard Feynman na introdução desta nova tecnologia estava interessado não só nas pequenas dimensões que poderiam ser criadas, mas também nos atributos especiais que poderiam ser fornecidos e controlados a outros materiais. Esses atributos, considerados em conjunto, ajudam a definir com maior precisão o conceito de nanomateriais. Ou seja, os nanomateriais de interesse não devem ter apenas dimensões físicas muito pequenas, mas também devem exibir algumas propriedades incomuns em virtude de seu tamanho. Além disso, os produtores destes materiais devem ter controle sobre as dimensões dos materiais e, conseqüentemente, as melhorias das suas propriedades (Gupta *et al.*,2009).

Os nanocompósitos consistem numa adição de partículas, com uma dimensão ao nível de um nanómetro, incorporado numa matriz polimérica. A inclusão de nanopartículas pode ter um efeito significativo na melhoria das propriedades mecânicas como a tensão de cedência e a tenacidade à fratura em comparação com o polímero puro, com a vantagem adicional de utilizar pequenas quantidades de carga, tipicamente 2-10%. As nanopartículas, devido à sua elevada área superficial e ao facto das suas dimensões serem da mesma ordem de grandeza dos monómeros, reduzem a mobilidade das cadeias poliméricas, conduzindo a alterações significativas em termos físicos e mecânicos.(Spencer *et al.*,2008, Sousa,2013).

Estes materiais emergiram como uma estratégia muito eficiente para melhorar as propriedades dos polímeros sintéticos, excedendo em grande parte o desempenho dos compósitos poliméricos convencionais. Evitam, portanto, muitas das técnicas de fabrico dispendiosas e, em vez disso, eles podem ser processados por técnicas como extrusão, moldação por injeção e fundição normalmente reservada para polímeros puros e sem reforços. Devido à pequena quantidade de carga utilizada nos nanocompósitos de argila, as peças de polímero nanocompósito oferecem uma economia 25% do peso, em média, em relação aos plásticos altamente carregados com uma percentagem elevada de reforços. Um dos sistemas poliméricos que contêm argila mais promissores é baseado em polímeros orgânicos e minerais argilosos inorgânicos com estrutura em camadas (Gupta *et al.*,2009).

2.5 Poli(adipato de butileno-co-tereftalato de butileno) PBAT

O poli(adipato de butileno-co-tereftalato de butileno) (PBAT) é considerado um dos polímeros mais promissores para filmes biodegradáveis para a indústria de embalagens alimentares (Mondal *et al.*,2015). O PBAT é um copoliéster alifático-aromático, que se degrada completamente em poucas semanas devido à presença de enzimas naturais presentes nos solos.

A componente alifática é responsável pela sua biodegradabilidade e a componente aromática proporciona boas propriedades mecânicas em comparação com outros polímeros (Bastarrachea *et al.*,2010). O PBAT é um plástico flexível utilizado em filmes e revestimentos com elevada elongação de rotura, bem como um bom processamento. As suas propriedades mecânicas são semelhantes às dos filmes de polietileno (Yamamoto *et al.*,2005, Siegenthaler *et al.*,2011). No entanto, as suas propriedades limitam algumas das suas aplicações como em embalagens industriais. Assim, os esforços da pesquisa foram focados na incorporação de cargas em nanoescala (Chieng *et al.*,2010).

A Figura 2.2 mostra a representação química do Ecoflex® que apresenta aproximadamente um número igual de cada unidade estrutural.

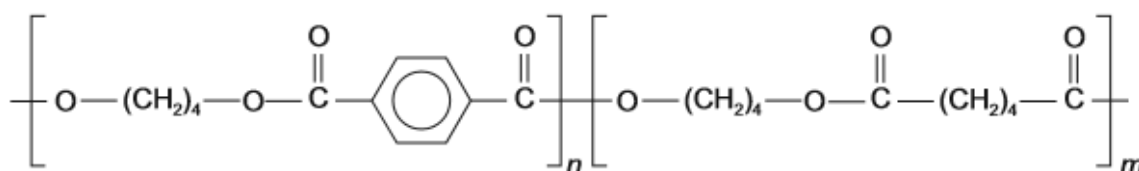


Figura 2.2 - Representação da estrutura química do polímero PBAT (Bittmann *et al.*,2012).

Ecoflex® foi comercializado em 1998 pela BASF (Alemanha) e certificado de acordo com a norma alemã DIN V 54900 (Witt *et al.*,2001). É considerado um polímero totalmente biodegradável baseado nos monómeros 1,4-butanodiol, ácido adípico e ácido tereftálico na cadeia polimérica. Este degrada-se formando monómeros básicos 1,4-butanodiol, ácido adípico e ácido tereftálico e, eventualmente, dióxido de carbono, água e biomassa quando metabolizado no solo ou por compostagem.

A composição do polímero foi determinada pela C-NMR contendo 22% mol de ácido tereftálico, 27,8% mol de ácido adípico, 50% mol de butanodiol e pequenas quantidades de diácidos e diol (Witt *et al.*,2001).

Apresenta as seguintes características:

- Estrutura transparente a translúcida, semicristalina, com DSC ponto de fusão na gama de PE-LD: 110-120°C;
- Elevada extensão pós-ruptura e alta energia de falha;
- Elevada, mas controlável taxa de transmissão de vapor de água (WVTR);
- MVR (190°C; 2,16 kg): 2,5-4,5 ml / 10 min;
- Boa termoestabilidade até 230°C;
- Boa capacidade de processamento;
- Soldável e imprimível.

O polímero tem uma densidade de 1,26 g/cm³ à temperatura ambiente, com uma taxa de fluxo de fusão de 3-5 dg/min (ISO 1133, 190 ° C / 2,16 kg), temperatura de transição vítrea de -30°C e ponto de fusão entre 110 e 115°C de acordo com o fabricante (Yamamoto *et al.*,2005). Foram medidos o ponto de fusão de cerca de 135 ° C e o grau de cristalinidade de 10-15% (Yang e Qiu,2011).

O ecoflex® F Blend C1200 foi desenvolvido para a conversão em filmes flexíveis. As aplicações típicas são filmes de embalagem, filmes agrícolas e sacos de compostagem.

2.6 Argila

As argilas são materiais naturais, terrosos, de granulação fina, com partículas com diâmetro inferior a 2 µm e são formadas quimicamente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. Estes ao serem misturados com pequenas quantidades de água adquirem um comportamento plástico conformável. Através do uso de técnicas de raios-X, foi possível verificar que estas também são constituídas por partículas cristalinas extremamente pequenas de um número restrito de minerais como argilominerais (Dana,1956). Além destes elementos, as argilas podem ainda conter materiais orgânicos, sais solúveis, partículas de quartzo, pirita, calcita, outros minerais residuais e minerais amorfos (Sousa,1989, Bizarria,2007).

Os argilominerais podem possuir um reticulado de estruturas fibrosas ou em camadas (lamelar), sendo que maioritariamente apresentam uma estrutura lamelar. Cada camada é composta por uma ou mais folhas tetraedrais de sílica e octaedrais de hidróxido de alumínio e a quantidade de folhas por camadas divide os argilominerais em dois grupos: difórmos (camada 1:1) e trifórmos (camadas 2:1). Assim a distância interplanar basal (distância entre uma camada e outra) será função do grupo a que pertence o argilomineral.

Os argilominerais podem ser divididos quanto ao grau de ocupação na folha octaédrica, à possibilidade de as camadas basais se expandirem pela introdução de moléculas polares e ao tipo de arranjo ao longo dos eixos cristalográficos. De acordo com essas divisões os argilominerais podem ser classificados nos seguintes grupos principais: caulinitas, esmetitas, vermiculitas, micas hidratadas, cloritas (Sousa,1989).

A montmorilonita (MMT) é um importante argilomineral que pertence ao grupo esmetítico e é uma escolha bastante usual para o fabrico de nanocompósitos devido às suas pequenas dimensões que facilitam a difusão das partículas nos polímeros. Tem a sua origem na erosão de cinzas vulcânicas (Horrocks e Price,2001).

Os silicatos em camadas têm dois tipos de estrutura: tetraédrico-substituído e octaédrico-substituído. No caso de silicatos estratificados tetraedricamente substituídos, a carga negativa está localizada na superfície de camadas de silicato e, portanto, as matrizes de polímero podem reagir mais rapidamente com estas do que com material substituído octaédricamente. Detalhes sobre a estrutura química dos silicatos em camadas são fornecidos na Figura 2.3.

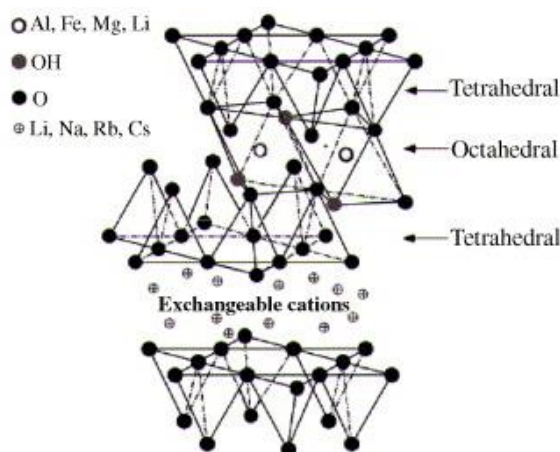


Figura 2.3 - Estrutura molecular da montmorilonita filossilicatos 2:1 (Komatsu *et al.*,2014).

2.7 Montmorilonita Cloisite

As nanoargilas estão em rápido desenvolvimento no que toca à produção de nanocompósitos. As nanopartículas de argila são uma ocorrência natural, na forma de lamelas e o desafio é obter uma dispersão total e adequada das suas partículas na matriz polimérica.

As nanoargilas da marca Cloisite, são aditivos para polímeros produzidos pela *Southern Clay Products* (EUA) que consistem em camadas de lamelas de silicato Al, Mg, modificados organicamente em escala nanométrica. Estas lamelas de silicato têm dimensões de cerca de 1nm de espessura e 70-150 nanômetros de comprimento. A superfície das plaquetas é modificada quimicamente com substâncias orgânicas para permitir a adequada dispersão e promover miscibilidade com os sistemas termoplásticos de modo a obter melhorias significativas nas suas propriedades físicas e também mecânicas. Os aditivos Cloisite apresentam modos de possibilitar melhorias de diversas propriedades como os módulos de flexão e tração e propriedades de barreiras ao oxigénio para sistemas termoplásticos (Bizarria,2007).

As características dos diferentes tipos ou graus de Cloisite comercializados podem ser verificadas na Figura 2.4, onde se averigua a mudança nas propriedades hidrofóbicas.



Tabela 2.1 - Estruturas químicas dos surfactantes residentes na superfície das argilas e o espaço intercamadas das argilas comerciais produzidas pela *Southern Clay Products*.

12

2.8 Nanocompósitos de argila

Recentemente, foi desviada uma enorme atenção para o uso de silicatos em camadas (argila), devido a um grande potencial para produzir materiais com melhores propriedades mecânicas, térmicas e outras (Kiliaris e Papaspyrides,2010). No final da década de 1980, descobriu-se que a adição de 5% em peso de argilas de tamanho nano ao Nylon 6, um polímero sintético, aumentou consideravelmente as suas propriedades mecânicas e térmicas. Desde então, os nanocompósitos de argila foram amplamente estudados e muitos produtos comerciais estão atualmente disponíveis (Joshi *et al.*,2006). Estes materiais híbridos são feitos de matrizes de polímero orgânico e cargas de argila. A incorporação de nanoargilas em polímeros foi relatada pela primeira vez há mais de quarenta anos atrás havendo uma investigação mais intensa desde início dos anos 1990 (Sousa,2013).

Dois trabalhos pioneiros constituíram os marcos para o ressurgimento do interesse: a síntese do nanocompósito de poliamida 6, exibindo propriedades térmicas e mecânicas marcadamente melhoradas, conduzidas pelo grupo de pesquisa da Toyota através da polimerização *in situ* do monómero inserido e a descoberta de Vaia *et al.* que a mistura de silicatos em camadas com polímeros no estado fundido oferece uma abordagem versátil e ambientalmente benigna para sintetizar nanocompositos (Kiliaris e Papaspyrides,2010).

A incorporação de argila (em camadas) em polímeros termoplásticos como o PBAT, tem causado melhorias significativas em relação aos polímeros puros e compósitos convencionais. Segundo Shahlari and Lee 2008, as incorporações de silicatos em camadas de argila em polímeros melhoram as propriedades mecânicas. Dado que todas estas melhorias únicas requerem apenas uma percentagem muito baixa de argila, a densidade dos produtos fabricados é dramaticamente inferior ao dos produtos fabricados com compósitos tradicionais que incorporam geralmente mais de 30% de peso de materiais inorgânicos (Shahlari e Lee,2008).

Azeredo e Jimenez *et al.* estudaram filmes nanocompósitos PBAT / argila e relataram melhorias das propriedades mecânicas, térmicas e de barreira sem processamento adicional ou aumento de custos. Os filmes nanocompósitos de PBAT com um baixo teor de material de enchimento de silicato exibiram propriedades mecânicas e estabilidade térmica melhoradas (Falcão *et al.*,2017).

Aos polímeros são colocadas uma pequena adição, tipicamente inferiores a 10%, de argila que originam uma melhoria na dureza, maior resistência mecânica, resistência ao fogo, maior estabilidade térmica e diminuição na permeabilidade de gases entre outras propriedades (Bizarria,2007). As explicações para o reforço provocado pela argila organofílica são baseadas

nas propriedades interfaciais e nas mobilidades restrita das cadeias polimérica em contato com as lamelas (ÖZDEN,2004).

2.8.1 **Morfologia dos nanocompósitos**

A estrutura dos nanocompósitos depende de diversos fatores consoante a natureza dos componentes utilizados (camadas de silicato, catião orgânico e matriz polimérica) e da intensidade das interações de interface entre a matriz polimérica e as camadas de silicatos (modificadas ou não) e a dispersão da argila na matriz. As configurações apresentadas são uma representação simplificada dos três tipos de estrutura possíveis deste tipo de materiais.

- Estrutura de fase separada: Caso o polímero não consiga intercalar entre as camadas de argila, será semelhante a um microcompósito de fase separada. A argila terá o comportamento de uma carga convencional, proporcionando fracas melhorias nas propriedades dos materiais. Nestes materiais a argila existe no seu agregado normal sem intercalação da matriz polimérica dentro da argila.
- Estrutura intercalada: A intercalação na argila ocorre em poucas camadas moleculares do polímero. O polímero expande as galerias das camadas de silicato, mas preserva o empilhamento organizado. A intercalação surge quando poucas cadeias poliméricas intercalam entre as lamelas da argila aumentando a separação basal das mesmas sem destruir o empilhamento natural da argila, mantido por ligações Van de Waals fracas de longo alcance.
- Estrutura esfoliada: as camadas individuais de argila são separadas numa matriz polimérica contínua por distâncias médias. Geralmente, o teor de argila de um compósito esfoliado necessário para melhorar satisfatoriamente as propriedades desejadas é bastante inferior. A estrutura esfoliada pode apresentar de forma ordenada, onde as camadas de silicatos estão mais ou menos alinhados numa direção, ou desordenada, onde eles podem ser dispersos aleatoriamente. A argila está, então, completa e uniformemente dispersa numa matriz polimérica, maximizando as interações polímero-argila e proporcionando melhorias significativas nas propriedades físicas e mecânicas.

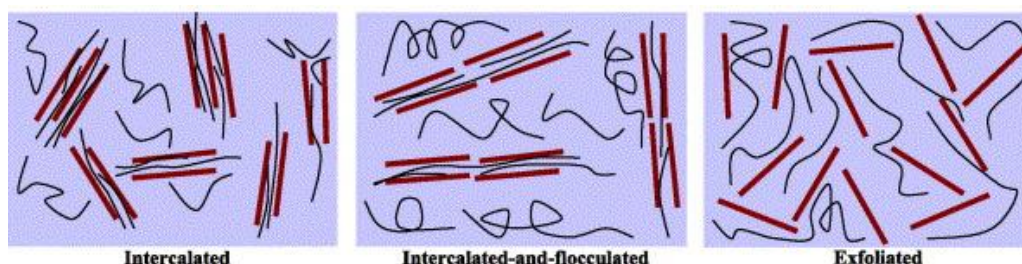


Figura 2.5 - Morfologia dos nanocompósitos de argila (Sinha Ray e Okamoto,2003).

As estruturas dos nanocompósitos têm sido caracterizadas principalmente pelas técnicas de Difração de raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). A análise por MET dá uma informação qualitativa da amostra como um todo permitindo uma compreensão qualitativa da estrutura interna, distribuição parcial de várias fases, e uma visão do defeito estrutural através da visualização direta. A técnica DRX permite uma qualificação de mudanças no espaçamento interlamelar. A dispersão de partículas de argila na matriz polimérica resulta na formação de três tipos de compósitos: compósitos convencionais, nanocompósitos intercalado e flocculado, esfoliado ou laminado.

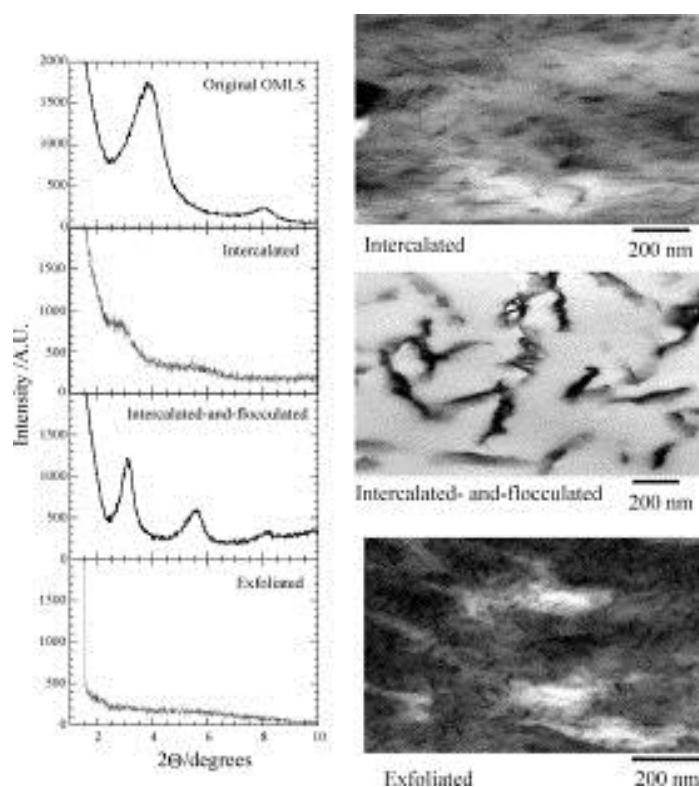


Figura 2.6 - Padrão de WAXD e imagens retiradas da Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) dos três tipos de nanocompósitos (Camargo *et al.*, 2009).

2.8.2 Métodos de preparação

A produção de nanocompósitos de argila pode ser realizada segundo três métodos: polimerização *in situ* e preparação por solução e por fusão (Sinha Ray e Okamoto, 2003, Silva, 2013, Sousa, 2013)

- **Polimerização *In situ*:** Consiste na dispersão da argila através de um monômero e após criadas condições favoráveis à polimerização entre as camadas da argila. Esta polimerização pode ser iniciada por energia sob a forma de calor ou radiação, difundindo um iniciador adequado ou um catalisador fixo dentro da camada antes do preenchimento por monômero. Este tipo de polimerização permite um maior controle à escala molecular sobre a composição e microestrutura.

- Preparação em solução: A argila é intercalada e/ou exfoliada em camadas individuais utilizando um solvente em que tanto a argila organofílica como o polímero são dispersos e dissolvidos, respetivamente. Quando as soluções de polímero e as camadas de silicato são misturadas, as cadeias do polímero intercalam e deslocam o solvente dentro da intercâmara do silicato. É um método pouco inviável pois envolve grandes quantidades de solvente, acarretando grandes custos e deterioração do ambiente.
- Preparação por fusão: O polímero, tipicamente termoplástico, é fundido e incorporado com as argilas, esperando-se que este penetre entre as suas lamelas provocando a exfoliação. Este método apresenta a vantagem de não utilizar qualquer tipo de solventes orgânicos e é compatível com os processos industriais como a extrusão e a moldação por injeção.

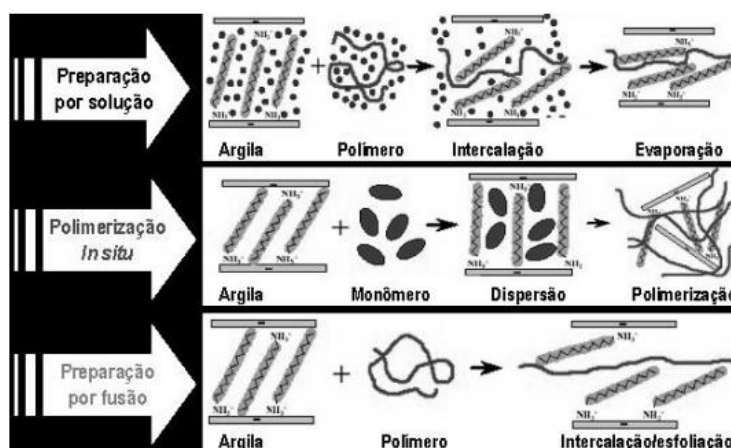


Figura 2.7 - Métodos de preparação de nanocompósitos de argila (Quispe *et al.*,2007).

2.8.3 **Propriedades**

Em 1988, através da patente criada pela Toyota, foi a primeira vez que os reforços de silicatos foram reconhecidos como uma chave na transferência de nano-propriedades para o macrocomposto.

Os nanocompositos poliméricos contendo argila (CPNC) são utilizados em materiais funcionais ou estruturais. Os primeiros são utilizados em aplicações onde a funcionalidade, em específico, é necessária, como por exemplo, a condutividade elétrica, a semiconductividade eletrónica, as propriedades magnéticas ou a biocompatibilidade. Os CPNC estruturais são usados em engenharia, onde o comportamento mecânico é a principal preocupação (seguindo-se propriedades de barreira de vapor de gás, inflamabilidade). Será evidente que, para um desempenho ideal equilibrado, é necessária uma baixa concentração de argila. Por exemplo, a adição de 2% de argila a poliamida-6 (PA-6) aumentou o módulo de flexão e a resistência em

26% e a resistência à tração em 14% (Gupta *et al.*,2009). Da mesma forma, a dispersão de 2 e 5% na matriz de polipropileno (PP) aumentaram a resistência à tração em 18 e 30%, o módulo de tração em 20 e 54% e o módulo de cedência em 204 e 324%, respectivamente (Tjong *et al.*,2002).

As explicações para o reforço provocado pela argila organofílica são baseadas nas propriedades interfaciais e nas mobilidades restritas das cadeias polimérica em contato com as lamelas. Os nanocompósitos, com teor na ordem de 2 a 10%, podem apresentar melhorias significativas nas propriedades em relação às propriedades dos polímeros puros. Estas vantagens de adição de menor teor de argila apresentam implicações significativas, pois níveis mais baixos de reforço contribuem para a produção de componentes mais leves que é um fator desejável em muitas aplicações, especialmente em transporte onde a eficiência de uso de combustível é bastante importante (Fornes e Paul,2003).

As propriedades que proporcionam uma melhoria significativa ao polímero devido ao reforço de partículas de argila são a resistência mecânica à tração, compressão, à fratura e no módulo de elasticidade que se relacionam com a dispersão, o grau de esfoliação, a densidade da carga e as interações entre o polímero e a argila. A resistência à fratura pode apresentar uma ligeira diminuição devido à diminuição da deformação plástica que é provocada pela restrição feita pelas camadas inorgânicas (ÖZDEN,2004, Quispe *et al.*,2007).

2.9 Comportamento Mecânico dos Materiais Poliméricos

Os materiais poliméricos são implementados num vasto leque de projetos devido ao seu baixo custo, processamento e, obviamente, pelas suas propriedades e pelo seu comportamento mecânico. Estas propriedades tornam-se bastante importantes para a engenharia, onde há uma crescente preocupação na resposta a curto prazo, sendo adquiridas normalmente em ensaios de tração e testes de impacto, mas também a longo prazo, adquiridas, em ensaios de fluência, fadiga e testes dinâmicos, dependendo das propriedades a ser medidas (Osswald e Menges,2012).

A avaliação das propriedades pode ser realizada de forma estática ou dinâmica e, para além disso, a caracterização mecânica pode ser feita atingindo-se a rotura total ou até mesmo sem a sua ocorrência. Propriedades como módulo de elasticidade, tensão de escoamento e tensão máxima são propriedades que não exigem a rotura do material. Por outro lado, a tensão e a deformação de rotura, resistência ao impacto, ciclos de vida sob fadiga são determinadas no limite da resistência destrutiva do polímero.

Problemas como fadiga e fratura, há um tempo atrás, eram um problema resolvido empiricamente. De uma forma crescente, os conceitos de termodinâmica, viscoelasticidade e ligações moleculares estão a ser desenvolvidos de modo a explicar o comportamento dos polímeros antes da sua fratura. Para isso, devem estar presentes dois aspetos essenciais: a importância do conhecimento das fraquezas dos polímeros e a ligação de um modelo teórico às curvas experimentais (Sperling,2006).

As propriedades mecânicas dos polímeros são caracterizadas pelo modo como estes respondem às solicitações mecânicas aplicadas. A natureza dessa resposta depende da estrutura química, temperatura, tempo e condições de processamento dos materiais.

A estrutura molecular dos polímeros proporciona um comportamento viscoso sobreposto a um comportamento elástico como os sólidos segundo a lei de Hooke. Outro parâmetro a ter em atenção é a escala de tempo na qual o polímero é solicitado. A importância do tempo de duração da solicitação será relacionada com o intervalo de tempo que o polímero terá para responder à mesma.

2.9.1 **Viscoelasticidade**

A viscoelasticidade é definida como um fenómeno característico de um polímero onde este apresenta características de um fluido e de um sólido elástico simultaneamente. A fração elástica de deformação é devida a variações do ângulo e à distância de ligação entre os átomos da cadeia polimérica e a fração plástica devido ao atrito e escoamento entre as moléculas (Canevarolo Jr,2002).

A teoria clássica da elasticidade lida com as propriedades mecânicas de sólidos elásticos para o qual, em concordância com a lei de Hooke, a tensão é diretamente proporcional à deformação para pequenas deformações e independentemente da velocidade de deformação. A teoria clássica da hidrodinâmica opera com propriedades de líquidos viscosos na qual, em concordância com a lei de Newton, a tensão é diretamente proporcional à velocidade de deformação, mas apenas dependente dela própria. Estas teorias são idealizações que, apesar do comportamento de vários sólidos aproximarem-se à lei de Hooke para deformações infinitesimais e vários líquidos viscosos aproximarem-se à lei de Newton para velocidades de deformação infinitesimais, observam-se alguns desvios que são observados noutras condições, podendo distinguir-se duas delas (Ferry,1980). A primeira, quando deformações finitas são impostas a sólidos, especialmente macios o suficiente para serem deformados sem rotura, a relação entre a tensão e a deformação é bastante complicada (deformação não-Hookeana) e, de modo similar, em fluidos com velocidades de deformação finitas exibem desvios à lei de Newton. A divisão entre “infinitesimal” e “finita” depende do nível de precisão sob

consideração e varia de um material para outro (Ferry,1980). A segunda, mesmo se a deformação e a velocidade de deformação forem infinitesimais o sistema deve exibir do mesmo modo uma combinação das características líquido-sólido.

Quando um corpo está sujeito a uma oscilação de tensão sinusoidal, parte da energia é armazenada e recuperada em cada ciclo e outra dissipada sob a forma de calor, sendo este comportamento típico de materiais viscoelásticos.

Os efeitos viscoelásticos e viscoplásticos manifestam-se em fenómenos de fluência sob tensão constante e relaxação de tensão sob deformação constante. Estes fenómenos são temporalmente dependentes e podem ter um efeito considerável na distribuição de tensão de um elemento quando submetido a cargas ou deslocamentos de superfície. A tensão e / ou deformação num ponto específico no material pode variar significativamente com o tempo mesmo que as forças aplicadas sejam constantes.

As relações entre a tensão, deformação e as suas dependências temporais são, em geral, descritas por “equações constitutivas” ou “equações reológicas”, sendo que se as deformações e/ou velocidades de deformação forem finitas as equações constitutivas são um pouco mais complicadas (Ferry,1980).

Para a viscoelasticidade linear, o teste de relaxação de tensões é bastante usado juntamente com o princípio da sobreposição da temperatura e o princípio da sobreposição de Boltzmann para explicar o comportamento dos materiais poliméricos durante a deformação.

2.9.2 ***Ensaio de Relaxação de tensões***

No ensaio de relaxação de tensões, o provete de teste polimérico é deformado quase instantaneamente até a um certo comprimento requerido, l_0 , ou um valor de deformação requerida, ϵ_0 , e, a partir daí, a tensão é registada como uma função em ordem ao tempo. Assim sendo, é possível verificar a dependência das propriedades mecânicas com o tempo, isto é, se uma amostra polimérica é deformada rapidamente e mantida sob deformação constante, a tensão aplicada para manter esta deformação diminui com o tempo.

A Figura 2.8 representa o comportamento típico do ensaio de relaxação de tensões onde é aplicada uma deformação que se mantém constante em função do tempo e o provete apresenta um decréscimo da tensão a que está sujeito.

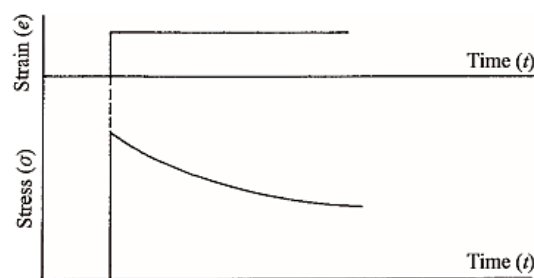


Figura 2.8 – Comportamento ideal no ensaio de relaxação de tensão (Ward e Hadley,1993).

O comprimento da amostra permanece constante não havendo qualquer movimento macroscópico do corpo durante o ensaio. Normalmente, a temperatura também deve permanecer constante (Sperling,2006). O ensaio de relaxamento de tensões seguia a norma ASTM D2991 – “Test Method for Stress Relaxation of Plastics” sendo retirada em 1990. Atualmente, a norma disponível para este tipo de ensaios é a norma ASTM E328.

2.9.3 Ensaio de fluência

O ensaio de fluência, tal como o ensaio de relaxação de tensões, são ensaios a longo prazo bem conhecidos pela sua capacidade de refletir a dependência do tempo causada pela habilidade das moléculas deslizarem entre elas quando solicitadas a uma tensão. O ensaio de relaxação de tensão, tal como já referido, apresenta dificuldades em aproximar os dados adquiridos pelo que o ensaio mais comum é o ensaio de fluência (Ferry,1980).

Este ensaio consiste em submeter uma amostra polimérica a uma carga constante, seja sob tração, compressão ou flexão, registrando-se a deformação em função do tempo. Após a tensão aplicada, as moléculas escoam umas sobre as outras devido à sua mobilidade natural, resultando num aumento da deformação com o tempo (Canevarolo Jr,2002).

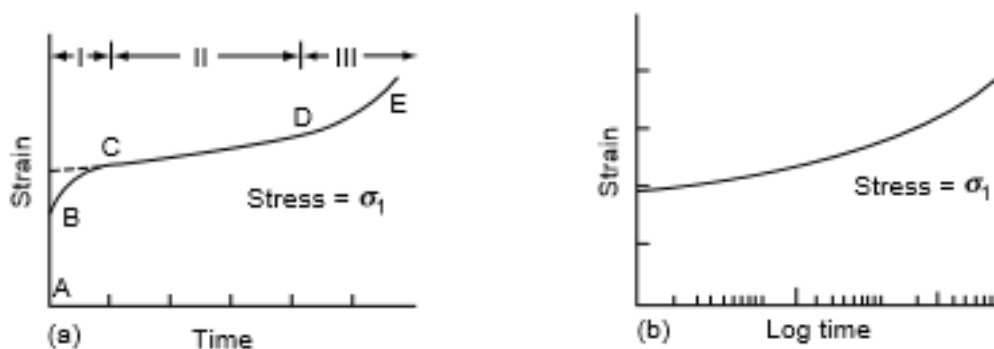


Figura 2.9 - Curva típica de ensaio de fluência com escala de tempo linear (a) e escala logarítmica (b) (Chanda e Roy,2006).

A fluência, como mostra a Figura 2.9, pode ser descrita segundo três diferentes etapas. A primeira, à qual a fluência ocorre a uma taxa decrescente é denominada de fluência primária; a segunda, denominada fluência secundária ocorre quando se verifica uma taxa aproximadamente constante; e a terceira, denomina-se fluência terciária onde ocorre uma taxa crescente até à ocorrência da fratura. A deformação total, ε , a qualquer instante t no ensaio de fluência é representado como a soma instantânea da deformação elástica e deformação de fluência (Findley e Davis,2013). Para além da medição da deformação ε como uma função da tensão e do tempo, é comum, neste tipo de teste, a medição da temperatura. Para ensaios de fluência podem ser usadas as normas DIN 53 444 – “Testing Of Plastics - Tensile Creep Test” e ASTM D2990 – “Standard Test Methods for Tensile, Compressive, and Flexural Creep and Creep-Rupture of Plastics” (Osswald e Menges,2012).

Os ensaios de fluência são realizados a uma temperatura constante variando a tensão aplicada numa determinada gama. A Figura 2.10 mostra a resposta à fluência do copolímero polipropileno representada numa escala de tempo logarítmica.

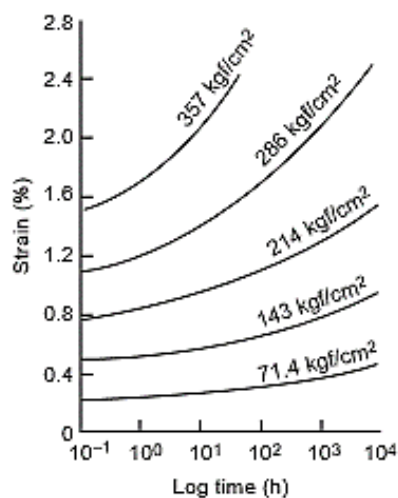


Figura 2.10 - Curvas de fluência do polímero Poli (metacrilato de metilo) a temperatura de 20°C (Chanda e Roy,2006).

2.9.4 Ensaio de Tração

De todos os ensaios mecânicos realizados, mais concretamente aplicados em termoplásticos poliméricos, o ensaio de tração é um ensaio algo inconclusivo. Isto porque o ensaio foi herdado de outro tipo de materiais que apresentam uma resposta tensão-deformação linear elástica, o que o torna, por vezes, inadequado para ensaios em polímeros. No entanto, os ensaios normalizados segundo as normas DIN 53457 e ASTM D638 “Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics” são válidos para avaliar o comportamento tensão-deformação de materiais poliméricos (Osswald e Menges,2012).

No ensaio de tração submete-se um corpo de prova, devidamente calibrado, a uma força ou alongação continuamente crescente até se observar a rutura, caso ela exista. A força é aplicada uniaxialmente e realiza-se a observação do registo simultâneo da alongação sofrida pela amostra. Os corpos de prova apresentam geralmente secção retangular ou circular e as máquinas de ensaio devem assegurar a correta verticalidade e axialidade durante o ensaio, de forma a não permitir qualquer tipo de escorregamento (Branco,1998) e Carvalho, 2007).

Nos ensaios de tração, verifica-se uma alongação crescente do provete de prova até que a amostra apresente a rotura e, a força é registrada continuamente. A rotura é indicada por uma queda repentina na força, o que significa o final do teste. Contudo, pode-se também parar a medição numa alongação predefinida, limitando a deformação pretendida. A alongação é registada sendo esta a distância entre as amarras (Brown,2016) .

A Figura 2.11 mostra o diagrama típico de um ensaio de tração realizado com materiais poliméricos.

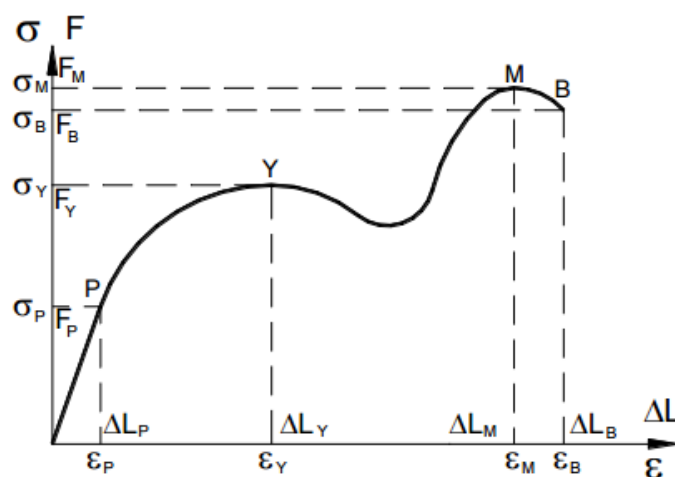


Figura 2.11 - Diagrama típico de ensaio de tração de materiais poliméricos.

2.10 Modelos constitutivos da viscoelasticidade

A maioria dos materiais exibe um comportamento linear, ou quase linear, quando aplicados baixos valores de tensão. Contudo, esse mesmo material pode apresentar um comportamento não linear para valores de tensão bastante elevados.

Tal como foi referido no comportamento do ensaio de relaxação de tensões, a maioria dos polímeros apresenta uma resposta simultaneamente viscosa e elástica. Várias combinações de elementos viscosos e elásticos têm sido utilizadas para descrever o comportamento mecânico dos materiais poliméricos. Na teoria da viscoelasticidade linear assume-se que a deformação

deve ser pequena e que diferentes carregamentos em tempos distintos são sobrepostos através do princípio de sobreposição de Boltzmann.

As equações constitutivas são frequentemente utilizadas para descrever o comportamento mecânico baseando-se em modelos mecânicos que combinam dois tipos de elementos discretos: molas elásticas que obedecem à lei de Hooke e amortecedores que obedecem à lei de Newton. Todos os modelos devem satisfazer o equilíbrio de momentos, a equação de continuidade e estar de acordo com as leis constitutivas apropriadas.

A deformação elástica, representada por uma mola, apresenta uma proporcionalidade direta com a tensão que lhe é aplicada. Esta constante de proporcionalidade corresponde ao módulo de Young também denominado de módulo de elasticidade, E .

A deformação plástica, normalmente representada por uma mola, apresenta um comportamento Newtoniano. Isto reflete-se na proporcionalidade direta entre a taxa de deformação e a tensão aplicada no amortecedor. O coeficiente de proporcionalidade corresponde à constante de viscosidade η .

2.10.1 **Elementos básicos: Mola e Amortecedor**

O modelo elástico é caracterizado por uma deformação que se revela reversível. Considerando uma mola elástica sujeita a um carregamento axial de tração σ , esta deforma uma quantidade, ε . Quando é retirada a força, a mola retorna à sua posição inicial mantendo o comprimento de referência. A lei de Hooke revela este fenómeno através da seguinte expressão:

$$\sigma = E\varepsilon \quad (2.1)$$

onde a constante E corresponde ao módulo de elasticidade.

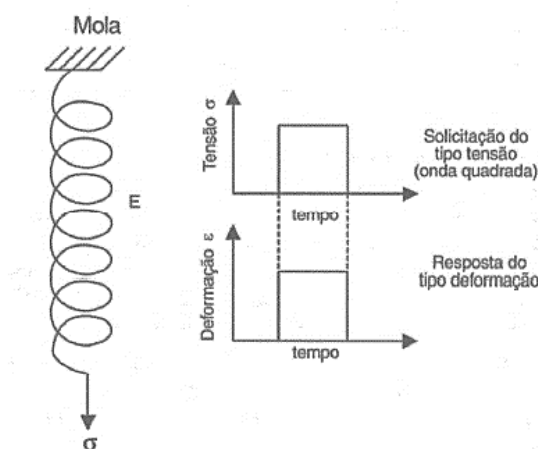


Figura 2.12 - Elemento de mola e a sua resposta em função do tempo (Canevarolo Jr,2002).

O módulo de elasticidade E está relacionado com a energia necessária para deformar os ângulos e a distância de ligações entre átomos da cadeia polimérica. Quanto mais rígida a cadeia polimérica, maior será o módulo de Young.

O modelo plástico é caracterizado pela proporcionalidade entre a tensão aplicada e a taxa da deformação. O amortecedor trata-se de um pistão móvel dentro de um cilindro perfurado, preenchido por um fluido de viscosidade η e é responsável pela dissipação de energia.

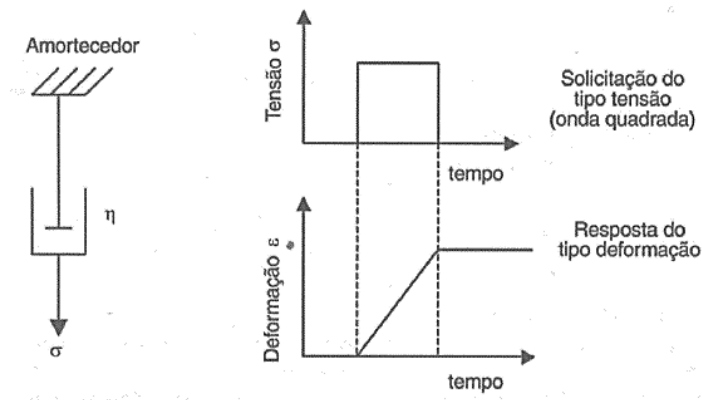


Figura 2.13 - Elemento amortecedor e a sua resposta em função do tempo (Canevarolo Jr,2002).

O modelo segue a lei de Newton descrito pela seguinte expressão:

$$\sigma = \eta \frac{d\epsilon}{dt} = \eta \dot{\epsilon} \quad (2.2)$$

onde η que corresponde à constante de viscosidade.

Quando o corpo é aliviado da carga, parte da deformação não é recuperada, representando uma deformação permanente.

O comportamento de materiais viscoelásticos é uma combinação dos dois elementos acima mencionados. A partir deles, é possível a construção de modelos mais complexos, propondo-se diferentes combinações de molas e amortecedores tentando reproduzir da melhor forma o comportamento mecânico de materiais viscoelásticos. A validação dos métodos que irão ser abordados será feita com resultados experimentais, em particular, do material que se pretende caracterizar.

2.10.2 **Modelo de Maxwell**

Na tentativa de reproduzir o comportamento viscoelástico, Maxwell sugeriu uma associação de uma mola e um amortecedor em série (Figura 2.14), uma vez que um material viscoelástico apresenta as duas componentes de deformação (elástica e plástica). Neste modelo, o elementos de mola e amortecedor estão sujeitos à mesma tensão apesar de apresentarem deslocamentos independentes (Sperling,2006).

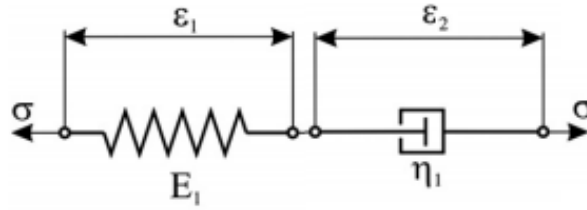


Figura 2.14 - Modelo de Maxwell.

Quando é aplicada uma carga, o deslocamento elástico da mola ocorre imediatamente e é seguida pelo escoamento viscoso do fluido do amortecedor que requer tempo. Seguidamente a carga é removida e o deslocamento elástico é recuperado imediatamente enquanto que o deslocamento viscoso não o é (Figura 2.15).

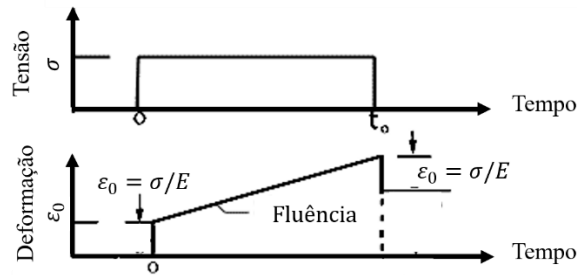


Figura 2.15 - Fluência, descarga e recuperação no modelo de Maxwell [adaptada de Ebert *et al.* (2011)].

As tensões correspondentes à fração elástica e plástica são expressas pelas seguintes expressões, respetivamente:

$$\sigma = E \varepsilon_2 \quad (2.3)$$

$$\sigma = \eta \dot{\varepsilon}_1 \quad (2.4)$$

Os elementos estão conectados em série e a deformação total é dada pela soma das deformações:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 \quad (2.5)$$

Da mesma forma, a taxa de deformação:

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_1 + \dot{\varepsilon}_2 \quad (2.6)$$

A relação tensão-deformação do modelo pode ser obtida eliminando ε_1 e ε_2 a partir das equações.

Rearranjado as mesmas, a relação entre as taxas tensão-deformação do modelo de Maxwell é obtida da seguinte forma:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\dot{\sigma}}{E} + \frac{\sigma}{\eta} \quad (2.7)$$

Através da resolução diferencial da equação, é possível obter a relação entre a deformação e a tensão para o modelo de Maxwell.

2.10.3 **Modelo de Kelvin-Voight**

Voight propôs uma alteração ao modelo de Maxwell, colocando o elemento de mola e de amortecedor conectados em paralelo, como mostra a Figura 2.16.

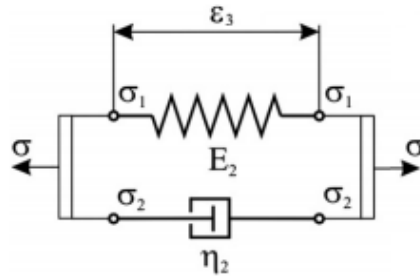


Figura 2.16 - Modelo de Kelvin-Voight [adaptada de Ebert *et al.* (2011)].

No momento em que uma carga é aplicada, a deformação elástica não ocorre imediatamente como acontecia no modelo de Maxwell devido à limitação da taxa de escoamento pelo amortecedor. Este modelo corresponde ao modelo mais simples que pode ser utilizado para representar o comportamento da componente de um polímero sólido no início da aplicação do carregamento (Osswald e Menges, 2012).

Para a configuração utilizada neste modelo a tensão total aplicada irá ser distribuída pelos dois elementos e a deformação sofrida em qualquer elemento será igual e simultânea em ambos.

Assim, obtêm-se as seguintes relações:

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 \quad (2.8)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_1 = \varepsilon_2 \quad (2.9)$$

A partir das Equações (2.8) e (2.9) é possível obter a equação que governa o modelo Kelvin-Voight:

$$\sigma = E\varepsilon + \eta\dot{\varepsilon} \quad (2.10)$$

Manipulando a expressão obtém-se a equação diferencial do modelo:

$$\dot{\varepsilon} + \frac{E}{\eta}\varepsilon = \frac{\sigma}{\eta} \quad (2.11)$$

O modelo de Kelvin não mostra uma relaxação dependente do tempo. Devido à presença do elemento viscoso, uma mudança abrupta na deformação ε_0 pode ser conseguida apenas por uma tensão infinita.

2.10.4 Modelo de Burgers

O modelo de Burgers é um dos modelos mais usados para representar o comportamento mecânico dos polímeros. Este modelo apresenta o modelo de Kelvin-Voight e Maxwell conectados em série (Figura 2.17).

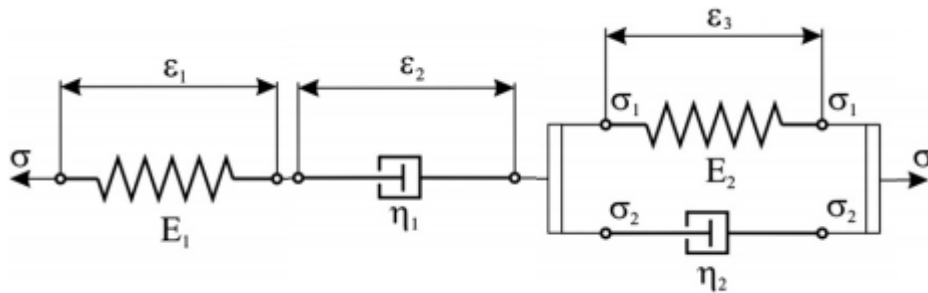


Figura 2.17 - Modelo de Burgers [adaptada de Ebert *et al.* (2011)]

De acordo com este modelo, a deformação total como uma função temporal é descrita através das seguintes equações:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 \quad (2.12)$$

onde

$$\varepsilon_1 = \frac{\sigma}{E_1} \quad (2.13)$$

$$\dot{\varepsilon}_2 = \frac{\sigma}{\eta_1} \quad (2.14)$$

$$\dot{\varepsilon}_3 + \frac{E_2}{\eta_2} \varepsilon_3 = \frac{\sigma}{\eta_2} \quad (2.15)$$

A deformação total é a soma de três essenciais partes: ε_1 , a deformação elástica imediata ou elasticidade instantânea que aparece instantaneamente após o carregamento e desaparece quando o carregamento é removido; ε_2 , o escoamento Newtoniano, o qual é identificado com a deformação de um líquido viscoso obedecendo à lei de Newton da viscosidade, e representa a deformação irreversível; ε_3 , a elasticidade que é acrescentada sob a aplicação da tensão, e é recuperada quando a tensão é removida e o elemento mantém-se descarregado por um período indefinido.

As constantes R_1 e η_1 são, respetivamente, o módulo de elasticidade e viscosidade da mola e amortecedor do modelo de Maxwell, e R_2 e η_2 correspondem ao módulo de elasticidade e viscosidade da mola e amortecedor, respetivamente, do modelo de Kelvin-Voight.

Eliminando as funções de deformação internas e reduzindo as quatro equações iniciais numa só equação diferencial constitutiva relacionando a tensão com a deformação:

$$\sigma(t) + \left(\frac{\eta_1}{E_1} + \frac{\eta_1}{E_2} + \frac{\eta_2}{E_1} \right) \dot{\sigma}(t) + \frac{\eta_1 \eta_2}{E_1 E_2} \ddot{\sigma}(t) = \eta_1 \dot{\varepsilon}(t) + \frac{\eta_1 \eta_2}{E_2} \ddot{\varepsilon}(t) \quad (2.16)$$

Com o recurso ao método das diferenças finitas é possível obter um modelo que relaciona a tensão e a deformação. Refazendo as Equações (2.13), (2.14) e (2.15), vem:

$$\varepsilon_1(t) = \frac{\sigma(t)}{E_1} \Leftrightarrow \varepsilon_1(t + \Delta t) = \frac{\sigma(t + \Delta t)}{E_1} \quad (2.17)$$

$$\dot{\varepsilon}_2(t) = \frac{\sigma(t)}{\eta_1} \Leftrightarrow \frac{\varepsilon_2(t + \Delta t) - \varepsilon_2(t)}{\Delta t} = \frac{\sigma(t + \Delta t)}{\eta_1} \quad (2.18)$$

$$\dot{\varepsilon}_3 + \frac{E_2}{\eta_2} \varepsilon_3 = \frac{\sigma}{\eta_2} \Leftrightarrow \frac{\varepsilon_3(t + \Delta t) - \varepsilon_3(t)}{\Delta t} + \frac{E_2}{\eta_2} \varepsilon_3(t) = \frac{\sigma(t + \Delta t)}{\eta_2} \quad (2.19)$$

Rearranjando a Equação (2.12), obtém-se a seguinte relação entre a tensão e a deformação, em função das constantes dos elementos do modelo de Burgers, vem:

$$\sigma(t + \Delta t) = \frac{1}{\frac{1}{E_1} + \frac{\Delta t}{\eta_1} + \frac{\Delta t}{\eta_2}} \cdot \left(\varepsilon_2(t + \Delta t) - \varepsilon_2(t) - \varepsilon_3(t) + \frac{E_2}{\eta_2} \varepsilon_3(t) \cdot \Delta t \right) \quad (2.20)$$

De modo a ajustar o modelo de Burgers às curvas extraídas do ensaio de tração são necessários ajustes dos parâmetros dadas pelas constantes do modelo que as constituem. Assim sendo, é necessário o conhecimento prévio de como estes parâmetros influenciam o comportamento da curva a que se pretende ajustar. Deste modo, é feita uma análise de sensibilidades dos parâmetros do modelo para o posterior ajuste.

Análise de sensibilidade dos parâmetros do modelo de Burgers

O estudo de sensibilidades na influência dos parâmetros do modelo de Burgers foi feita por (Ebert *et al.*,2011) fazendo variar o parâmetro que se pretende verificar a sua influência e mantendo constantes todas as outras variáveis. Este estudo está representado na Figura 2.18 - Estudo da sensibilidade na influência dos parâmetros do modelo de Burgers (Ebert *et al.*,2011).

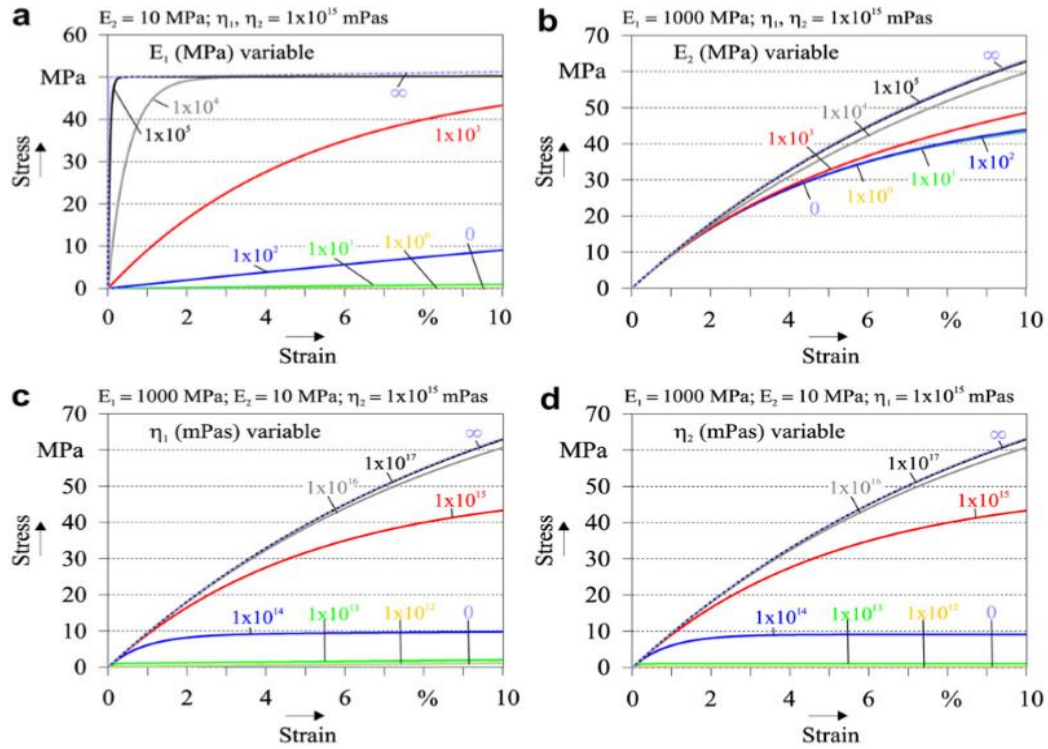


Figura 2.18 - Estudo da sensibilidade na influência dos parâmetros do modelo de Burgers (Ebert *et al.*,2011).

3 Materiais e Método

3.1 Materiais

Neste trabalho foi utilizado o polímero termoplástico PBAT no estado puro e processado. Foram também adicionadas cargas com várias percentagens de nanopartículas de argila C30B.

Os provetes foram produzidos na Universidade Federal do Rio Grande do Norte e na Universidade Federal de Campina Grande, no Brasil, pelo Engenheiro Tiago Tibério sob a orientação da Professora Laura Hecker de Carvalho e do Professor Eduardo Luis Canedo. A injeção dos provetes foi realizada na Universidade Federal do Rio Grande do Norte sob a coordenação do Professor Edson Noriyuki Ito.

O polímero PBAT foi utilizado sem nenhuma etapa de secagem prévia ao processamento de acordo com a recomendação do fabricante, a BASF.

3.1.1 **Matriz - Poli (adipato de butileno-co-tereftalato de butileno) PBAT**

O polímero poli (adipato de butileno-co-tereftalato de butileno) é um copolímero à base de ácido tereftálico, ácido adípico e butanodiol. É, atualmente, comercializado pela BASF denominado de Ecoflex®. PBAT é um termoplástico semicristalino e as suas propriedades foram projetadas para atender a requisitos de um plástico biodegradável, mais concretamente uma boa combinação de processamento, propriedades mecânicas e biodegradação. Isto é conseguido através da síntese de estruturas moleculares controladas, obtidas através de unidades modulares pelas quais estão ligadas as unidades estatísticas de copoliéster, incluindo o 1,4-butanodiol e os ácidos dicarbonicos, ácido adípico e ácido tereftálico (Yamamoto *et al.*, 2005). Consultando o catálogo da empresa alemã é possível descrever as características do seu produto ecoflex® F Blend C1200, Tabela 3.1.

De acordo com o fabricante, as propriedades mecânicas e de barreira dos filmes de Ecoflex® foram desenvolvidas para a conversão em filmes flexíveis. As aplicações típicas são filmes de embalagem, filmes agrícolas e sacos de compostagem.

Tabela 3.1 - Propriedades típicas do Ecoflex F Blend C1200.

Propriedades		Valores [unidades]
Físicas	Densidade (ISO 1183)	1,25 – 1,27 [g/cm ³]
	Taxa de fluxo de fusão (ISO 1133)	2,7 - 4,9 [g/10min]
	Tensão superficial	34·10 ⁻⁵ [N/cm]
Mecânicas	Dureza Shore D (ISO 868)	32
	Tensão de Rotura (ISO 527)	35-44 [Mpa]
	Tensão máxima (ISO 527)	36-45 [Mpa]
	Extensão de rotura (ISO 527)	560-710 [%]
	Energia de falha (ISO 53373)	24 [J/mm]
Térmicas	Temperatura de fusão (DSC)	110-120 [°C]
	Temperatura de transição vítrea (DSC)	-30 [°C]

3.1.2 **Carga - Cloisite 30 B**

Cloisite 30B é um tipo de argila montmorilonite modificada organicamente com catiões bis-(2-hidroxietil) metilo de sebo-alquilamônio que está comercialmente disponível e é fornecida por Southern Clay Products (Texas, EUA).

3.1.3 **Preparação dos materiais**

O PBAT e a carga foram utilizados tal como recebidos, isto é, sem nenhuma etapa de secagem prévia. Os compósitos contendo 2,5, 5,0 e 7,5% da carga 30B foram preparados por dois processos:

1. Mistura direta num misturador interno Haake Rheomix 3000 com rotores de alta intensidade (tipo “roller”), operando a 180°C por 15 minutos e a 60, 120 e 180 rpm.
2. Mistura em dois estágios: concentrado com 50% de argila processado como indicado no ponto 1, diluído posteriormente em extrusora duplo fuso corrotacional JS-20 com fuso de alta intensidade de mistura, operando a 480 rpm (taxa de alimentação e perfil de temperatura do barril a ser estabelecido de acordo com os resultados obtidos).

Os processos de misturas foram realizados no Laboratório de Processamento de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG/PB.

O misturador interno é formado por duas meias câmaras interconectadas. Dentro de cada uma delas é centralizado um rotor com asas helicoidais que raspam a parede da câmara, posicionados separadamente e giram em direções opostas (contrarrotação). Numa escala laboratorial revelaram-se extremamente úteis para testar novos materiais e aditivos e na preparação de pequenas quantidades (da ordem de 50 a 500 g por batelada) de minerais e compósitos de matriz polimérica termoplástica.

As extrusoras de duplo fuso são equipamentos de mistura versáteis, utilizadas na preparação de compósitos termoplásticos, com reforços de materiais fibrosos ou cargas minerais, mistura reativa, etc. (Rauwendaal e Noriega, 2001). Neste tipo de extrusora, os dois fusos giram lado a lado dentro de um barril e são classificadas quanto ao posicionamento desta como completa ou parcialmente interpenetrantes, tangenciais e independentes. Nas extrusoras duplo fuso, os fusos estão dispostos de forma que o filete de um fuso se encaixe no canal da outra, podendo apresentar características auto-limpantes. Este mecanismo reduz a probabilidade de estagnação e degradação do polímero.

3.1.4 ***Preparação dos provetes***

Nesta secção está contemplada a forma como foram preparados os provetes utilizados na realização deste trabalho.

PBAT Puro

Os provetes contendo apenas o polímero PBAT, foram, tal como recebidos da matéria prima, injetados conforme norma ASTM D368.

PBAT Processado

O PBAT Processado foi recebido como matéria prima e foram efetuados dois processos adicionais comparado como o PBAT Puro. O polímero foi processado num misturador interno do laboratório Haake Rheomix 3000 e, de seguida, foi realizada a extrusão do material através de uma extrusora duplo fuso corrotacional JS-20. Por fim, tal como o PBAT Puro, os provetes foram injetados conforme norma ASTM D368.

Compósito PBAT + C30B

Após serem recebidos, foram preparados concentrados com 50% da argila C30B por mistura direta num misturador interno de laboratório Haake Rheomix 3000. Posteriormente, procedeu-

se a uma diluição numa extrusora duplo fuso corrotacional JS- 20. Nesta, foram preparados os materiais para os provetes de 2.5%, 5% e 7.5% de C30B. De seguida, os provetes foram injetados conforme a norma ASTM D368.

As amostras para os ensaios de tração foram moldadas por injeção, segundo normas ASTM D638/ISO527, utilizando-se uma injetora FLUIDMEC, Modelo H3040 disponibilizada pelo Professor Edson Ito Noryuki na Universidade Federal do Rio Grande. A temperatura de moldação aconteceu nas seguintes condições:

- Perfil de temperatura do canhão foi efetuado a 110°C na zona 1 e 120°C na zona 2;
- Temperatura do molde foi a temperatura ambiente, a 20°C.

3.2 Ensaio experimental

Para a caracterização mecânica do material polimérico, os provetes anteriormente referidos foram submetidos a ensaios de tração uniaxiais. Todos os ensaios foram realizados à temperatura ambiente, 25°C, no equipamento Instron ElectroPlus E100, localizada no LOME, Laboratório de Ótica e Mecânica Experimental da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP). A realização destes ensaios tem como objetivo principal a obtenção de curvas Tensão-Deformação de modo a analisar as propriedades dos provetes sujeitos ao mesmo. Pretende-se avaliar e estudar o efeito da velocidade de deformação, o método de produção e a introdução de nanopartículas de argila.



Figura 3.1 - Instron ElectroPlus E100.

Em cada ensaio, o corpo de prova foi fixo nas amarras da máquina, inicialmente sem qualquer carregamento. De seguida, configurou-se a programação do ensaio. Este consistia em

determinar a velocidade de ensaio onde se realizaram testes para três velocidades de deformação, sendo elas 5mm/min, 50 mm/min e 500 mm/min.

Idealmente, o ensaio consiste em carregar o provete a uma velocidade de deformação constante até à sua rotura, registando a relação entre a deformação e a tensão.

Contudo, através do conhecimento prévio da extensão pós-rotura do polímero em estudo (aproximadamente 600%) e da limitação do curso do equipamento, este procedimento não se tornou viável. Procedeu-se, assim, a uma limitação do curso, carregando e, posteriormente, descarregando o provete a velocidades de deformação predefinidas.

De modo a seleccionar o deslocamento máximo do provete, foi comparado o ensaio experimental com o modelo utilizado (Modelo de Burgers) e verificou-se que este apenas consegue acompanhar da melhor forma até uma elongação de aproximadamente 25% de deformação. O mesmo não acontece após esse valor incluindo na descarga, tal como se verifica na Figura 3.2. Programou-se, então, o carregamento com a limitação de 25 mm na elongação.

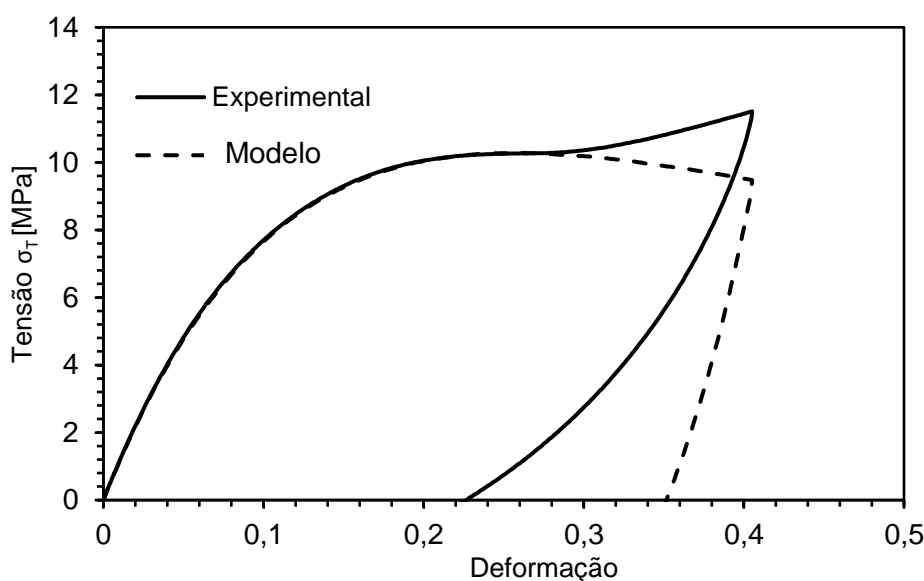


Figura 3.2 - Comparação do ensaio experimental com o modelo de Burgers.

Após atingido este limite, o provete é, então, descarregado à mesma velocidade de deformação. No caso da imposição da velocidade de 500 mm/min, após a primeira descarga, foram efetuados mais quatro ciclos carga-descarga, fazendo um total de cinco ciclos de carga e descarga.

A medição do deslocamento e da força é realizada diretamente pela máquina de tração através de um codificador ótico e uma célula de carga, respetivamente. Todos os ficheiros de saída foram lidos em ficheiros Excel.

Durante o ensaio de tração, foram medidos os deslocamentos e os sucessivos valores da força aplicadas no provete e, de seguida, foram convertidos em deformação verdadeira, ε_T , e tensão verdadeira, σ_T , respetivamente através das seguintes expressões:

$$\sigma_T = \frac{F}{A} \left(1 + \frac{d}{l_0} \right) \quad (3.1)$$

$$\varepsilon_T = \ln \left(1 + \frac{d}{l_0} \right) \quad (3.2)$$

onde d corresponde ao deslocamento medido, F corresponde à força medida durante o ensaio de tração e l_0 corresponde ao comprimento inicial entre as amarras do dispositivo onde se realizou o ensaio de tração.

Foram realizados três ensaios para cada uma das seguintes condições:

Tabela 3.2 - Condições dos ensaios realizados.

Material	Velocidades de deformação
PBAT Puro	5 mm/min
	50 mm/min
	500 mm/min
PBAT Processado	5 mm/min
	50 mm/min
	500 mm/min
PBAT + 2,5% C30B	5 mm/min
	50 mm/min
	500 mm/min
PBAT + 5% C30B	5 mm/min
	50 mm/min
	500 mm/min
PBAT + 7,5% C30B	5 mm/min
	50 mm/min
	500 mm/min

3.2.1 **Provetes**

Os provetes foram produzidos segundo a norma ASTM D638, tendo o formato e as dimensões padronizadas como mostra a Figura 3.3.

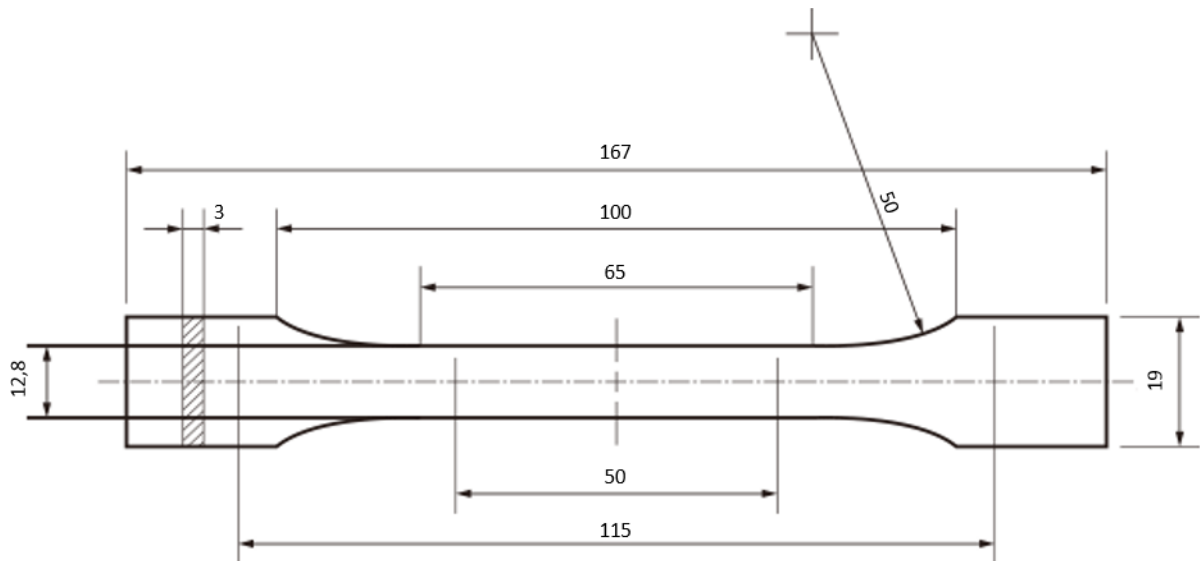


Figura 3.3 – Dimensões do provete normalizado segundo a norma ASTM D638.



Figura 3.4 - Provete real.

Os provetes apresentam um comprimento total de 167 mm, espessura de 3 mm e largura de 12,8 mm na zona de maior estrição. A distância entre as amarras no ensaio de tração foi de 115 mm e a área efetiva foi de 34,8 mm².

4 Resultados e Discussão

4.1 Resultados experimentais e discussão

Nesta secção irão ser apresentados, graficamente, os resultados dos sucessivos ensaios de tração realizados. Como já referido, foram realizados três ensaios para cada condição. Após a realização dos mesmos, procedeu-se à escolha de apenas um ensaio que define essa mesma condição com base na coerência dos resultados obtidos.

De modo a organizar toda a informação, divide-se a apresentação dos resultados consoante a influência dos parâmetros que se pretende ilustrar.

É de salientar que os resultados foram representados numa relação entre tensão verdadeira e deformação verdadeira tal como é sugerido pelo modelo de Burgers. As relações entre as tensão de engenharia, σ , e a tensão verdadeira, σ_T , e a deformação de engenharia, ε , e a deformação verdadeira, ε_T , são dadas por:

$$\sigma_T = \sigma(1 + \varepsilon) \quad (4.1)$$

$$\varepsilon_T = \ln(1 + \varepsilon) \quad (4.2)$$

4.1.1 *Influência da velocidade de deformação*

Os materiais poliméricos, quando submetidos a um estado de tensão, verificam uma dependência temporal. A velocidade de deformação é um parâmetro que apresenta um efeito nas propriedades mecânicas de um material como o módulo de Young, tensão de cedência, fluxo plástico e outras propriedades mecânicas relativas.

De modo a verificar a influência da velocidade de deformação, foram efetuados para cada provete ensaios de tração para velocidades de deformação constantes de 5mm/min, 50 mm/min e 500 mm/min.

A Figura 4.1 ilustra a relação entre a tensão e a deformação para o provete com o polímero PBAT puro nas três condições de velocidade de deformação.

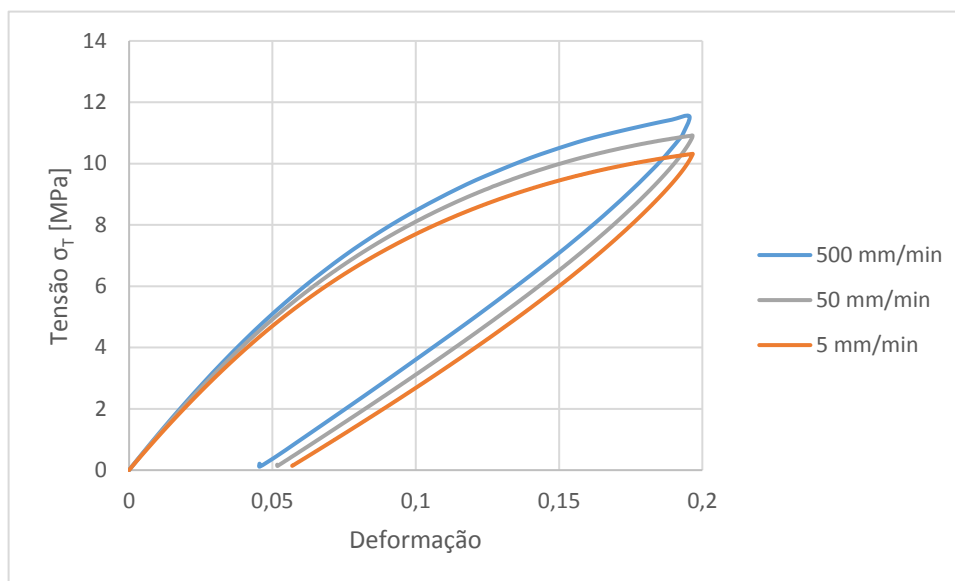


Figura 4.1 - Influência da velocidade de deformação do provete que contém PBAT puro.

Como é possível observar através do ensaio de tração, existe uma dependência da velocidade de deformação no comportamento mecânico do polímero PBAT. À medida que a velocidade de deformação aumenta, os segmentos das cadeias moleculares apresentam maior dificuldade em rearranjarem-se provocando um aumento previsível da tensão.

Através da análise da Figura 4.1, constata-se que ao passo que a velocidade de deformação aumenta, a fração elástica aumenta ligeiramente, refletida pelo aumento pouco significativo do módulo de elasticidade. Verifica-se também um aumento da tensão máxima para um mesmo valor de deformação quando comparada a uma velocidade de deformação menor.

No caso da descarga o mesmo acontece, ou seja, para um determinado valor de deformação, a tensão é superior para velocidades de deformação maiores. A deformação permanente é também menor, constatando-se que, após a descarga, o valor menor de deformação atingida aconteceu para a velocidade de 500 mm/min.

O material polimérico exibe um comportamento viscoelástico e, como tal, parte da energia é dissipada e outra armazenada. A energia dissipada ou absorvida é obtida através da área entre as curvas de carga e descarga. Averigua-se também que, apesar da tensão máxima para o ensaio de tração com uma limitação no deslocamento de 25 mm ser maior à medida que a velocidade de deformação é maior, a área do gráfico é semelhante. Com isto, é possível inferir que a energia absorvida não variou significativamente com a velocidade de deformação para o polímero PBAT puro.

Na Figura 4.2, está representado o ensaio de tração do provete que contém 5% de argila C30B a velocidades de deformação de 5, 50 e 500 mm/min.

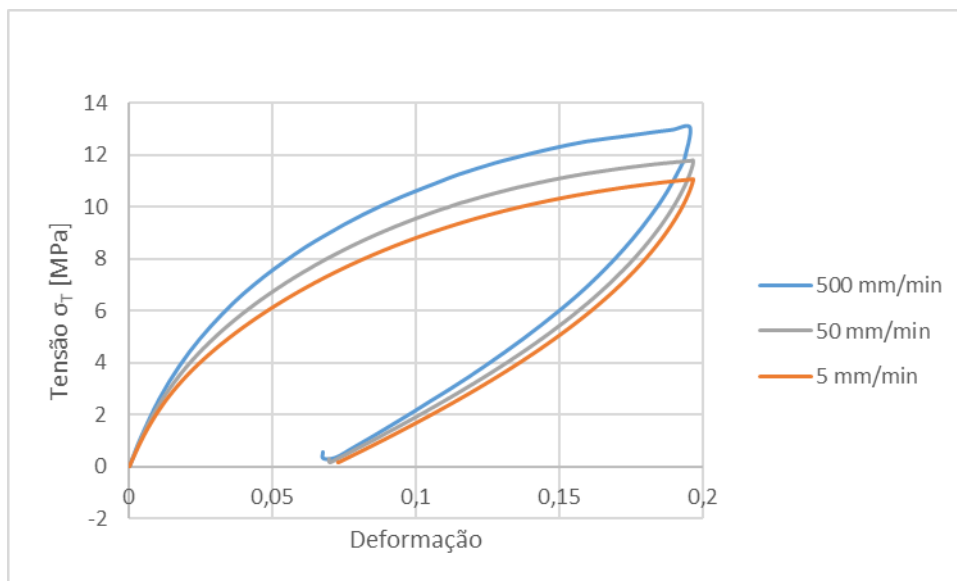


Figura 4.2 - Influência da velocidade de deformação do provete contendo a matriz do polímero PBAT e reforçado com 5.0% C30B.

A influência da velocidade é novamente visível. A tensão máxima no ensaio de tração aumenta consoante o aumento da velocidade de deformação. O módulo de elasticidade também aumenta, mas de modo menos significativo. A deformação final registada de cada ensaio é bastante semelhante pelo que se pode induzir que a deformação permanente foi pouco afetada pela taxa de deformação.

A energia absorvida mostrou-se influenciada pela velocidade de deformação uma vez que, para a velocidade maior, a área delimitada pela curva tensão-deformação obtida foi superior. Assim, contrariamente ao polímero puro, a introdução de nanopartículas de argila revelou uma dependência da taxa de deformação na energia absorvida. No anexo A, está representada na Figura A. 1, Figura A. 2 e Figura A. 3 a influência da velocidade dos provetes que contêm PBAT processado e PBAT com 2,5% e 7,5% de C30B, respetivamente, e onde se verificam as mesmas conclusões retiradas ao provete que contém 5% de C30B.

4.1.2 *Influência do processo de fabrico*

Para verificar a influência do processo de fabrico representou-se graficamente a relação entre a tensão verdadeira e a deformação verdadeira dos dois processos de fabrico. Os provetes PBAT puro e PBAT processado distinguem-se apenas de duas etapas. O provete processado, comparativamente ao puro, apresenta um processo de mistura através de um misturador interno e um processo de extrusão através de uma extrusora de duplo fuso corrotacional. Os dois provetes não apresentam qualquer tipo de reforço ou enchimento.

A influência deste processo adicional é representada graficamente na Figura 4.3, onde os provetes foram submetidos a uma velocidade de deformação constante e igual a 500 mm/min.

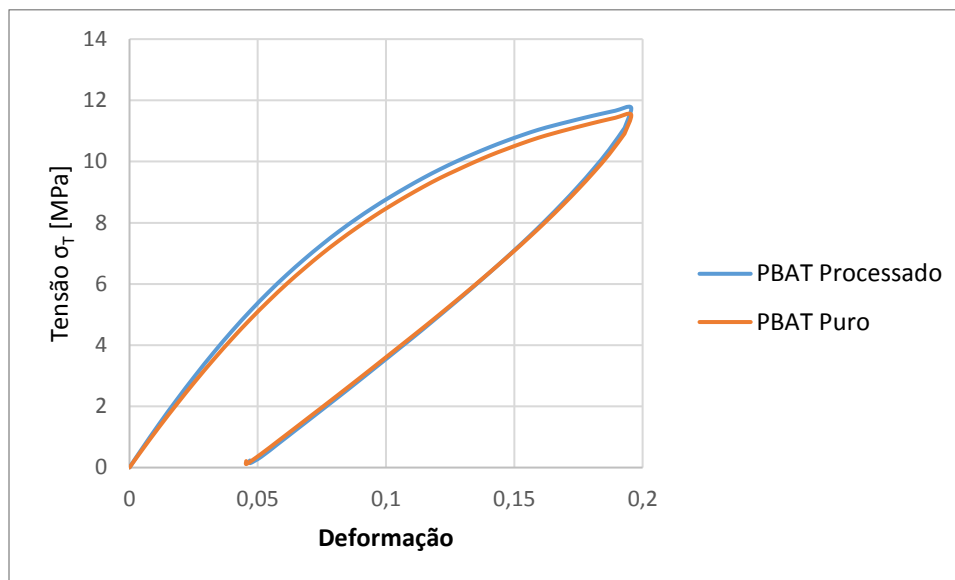


Figura 4.3 - Relação entre tensão e deformação dos provetes PBAT puro e PBAT processado.

É possível observar que o processo de fabrico, ou seja, as duas etapas adicionais efetuadas no polímero no estado puro, não apresentam melhorias significativas nas propriedades mecânicas do material. É possível observar que apresenta uma ligeira melhoria no módulo de elasticidade, o que provoca um ligeiro aumento na tensão máxima para uma elongação de 25mm. Na descarga pode aferir-se que ambos os provetes descrevem uma curva idêntica.

Através da consulta do Anexo A, observa-se na Figura A. 4 e Figura A. 5 que, para os mesmos provetes e alterando a velocidade de deformação, as mesmas características mencionadas permanecem iguais, ou seja, para velocidades de deformação de 5 mm/min e 50 mm/min as curvas entre o PBAT processado ou puro são semelhantes.

Por fim, através da análise gráfica do ensaio de tração realizado para cada um dos provetes para uma elongação máxima de 25mm, é possível concluir que o processo de mistura realizado no provete PBAT puro não causou uma melhoria significativa nas propriedades mecânicas do mesmo.

4.1.3 ***Influência da argila C30B***

Nesta secção pretende-se estudar a influência da introdução de nanopartículas de argila (C30B) na matriz polimérica (PBAT).

Na Figura 4.4, está representada a curva dada pelo ensaio de tração a uma taxa de deformação de 500mm/min onde se pretende estudar a influência da introdução de nanopartículas C30B no polímero PBAT. Através dela pretende-se comparar o comportamento mecânico do polímero processado com a influência da percentagem introduzida da argila C30B.

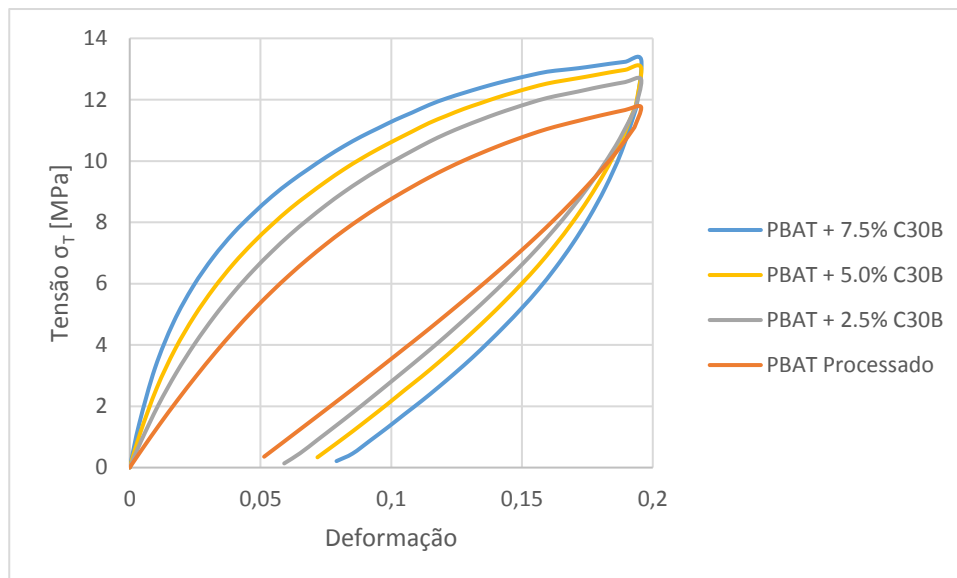


Figura 4.4 - Influência da introdução de nanopartículas de argila C30B na matriz polimérica PBAT.

Fazendo uma análise global, é possível verificar a influência no comportamento mecânico com a adição da argila C30B no comportamento mecânico.

Através da análise da curva obtida, é possível concluir que existe uma melhoria significativa no módulo de elasticidade com a introdução de argila e com o aumento da percentagem da mesma na matriz polimérica. Para os ensaios realizados a uma taxa de deformação de 500 mm/min, a tensão máxima é maior para o provete que contém a maior percentagem de argila (7,5%) e é menor quando não contém qualquer percentagem de argila (PBAT processado).

Assim, pode concluir-se que existe uma melhoria das propriedades mecânicas como o módulo de elasticidade e rigidez com a introdução de argila C30B.

Verificam-se também alterações no que diz respeito à absorção de energia, uma vez que, dos provetes estudados, o que contém a maior percentagem de argila corresponde àquele que apresenta uma maior área delimitada pela curva que descreve a relação tensão-deformação, implicando uma maior quantidade de energia absorvida pelo provete. É ainda possível inferir que a deformação permanente é maior nos provetes que contêm maior percentagem de argila, estando este efeito relacionado com uma dissipação de energia superior.

Em anexo estão representadas na Figura A. 6 e Figura A. 7, respetivamente, as curvas de cada ensaio de tração que evidenciam a influência da introdução de argila C30B a velocidades de deformação de 5 e 50 mm/min.

4.1.4 **Tensão máxima**

Através da análise gráfica dos ensaios de tração realizados, é possível obter informações importantes para caracterizar o material que se pretende estudar. A tensão máxima obtida no ensaio de tração, com a limitação de deslocamento e realizada a velocidade de deformação constante, cede alguma informação relevante como a resistência mecânica do material.

Na Tabela 4.1 estão apresentados os valores correspondentes à tensão máxima, $\sigma_{T,m\acute{a}x}$, obtida para as diferentes condições de velocidades de deformação e para cada material.

Tabela 4.1 - Valores de tensão máxima para cada condição do ensaio de tração.

$\sigma_{m\acute{a}x}[MPa]$	PBAT Puro	PBAT Process.	PBAT+2.5%C30B	PBAT+5%C30B	PBAT+7.5C30B
5mm/min	10,32	10,36	10,52	11,07	11,70
50 mm/min	10,91	11,04	11,54	11,77	11,98
500mm/min	11,54	11,77	12,66	13,05	13,30

A Tabela 4.1 informa-nos sobre a influência dos parâmetros abordados anteriormente comparando a tensão máxima atingida no ensaio de tração, que ocorre no valor do deslocamento final do carregamento que foi limitado.

A tensão máxima de cada ensaio, como já foi mencionada, é maior quanto maior for a velocidade de deformação. Assim, para todos os provetes, a tensão máxima é superior para a velocidade de deformação de 500 mm/min e inferior para a velocidade de deformação de 5 mm/min.

A influência do processo de fabrico também afeta a tensão máxima atingida. Esta é ligeiramente superior no provete com PBAT processado do que com PBAT puro para uma dada velocidade. A influência da argila é bastante mais vincada. O aumento do teor da argila C30B provoca um aumento substancial na tensão máxima, sendo o compósito contendo 7,5% de argila C30B, o provete que apresentou o valor mais elevado da tensão máxima e, consequentemente, é este o que possui maior rigidez.

4.1.5 Ciclos de carga-descarga

Os ensaios realizados com ciclos de carga-descarga ajudam a revelar a capacidade de absorção dos materiais utilizados. Nestes ensaios efetuaram-se cinco ciclos de carga-descarga a velocidades de deformação de 500 mm/min. A partir do segundo ciclo, a elongação não é reversível devido a alterações internas na estrutura inicial do material na resposta ao primeiro ciclo. Após este, a capacidade de absorção de energia é reduzida significativamente implicando uma maior capacidade de dissipar energia. Essa quantidade de energia dissipada é dada pela área delimitada pelas curvas de carga e descarga de cada ciclo. É bastante perceptível que no primeiro ciclo essa área é bastante superior às restantes. Para os ciclos seguintes, essa área vai diminuindo de uma forma menos perceptível, ou seja, diminuindo cada vez menos.

A Figura 4.5 mostra a curva dos ciclos de carga e descarga do ensaio de tração realizados à velocidade de deformação de 500 mm/min.

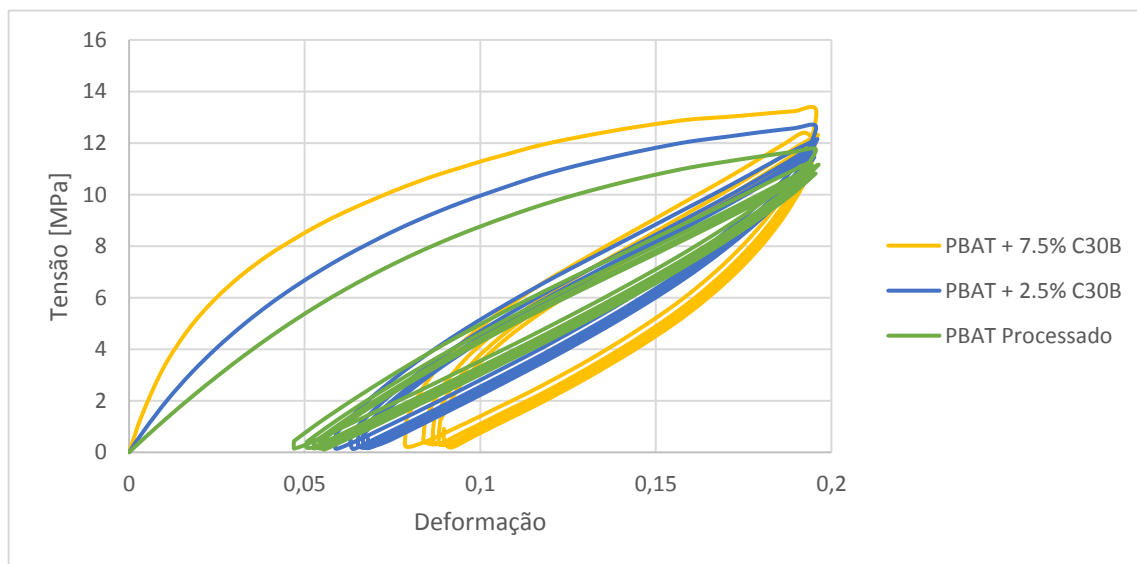


Figura 4.5 - Ciclos de carga e descarga a velocidade de deformação de 500 mm/min.

A cada ciclo de carga e descarga, é possível verificar que a deformação permanente aumenta, ou seja, após realizados os cinco ciclos, a deformação permanente é superior àquela verificada nos ciclos anteriores. A tensão máxima verificada no final do carregamento diminui com o aumento do número de ciclos.

4.2 Ajuste dos resultados experimentais ao modelo de Burgers

O modelo de Burgers foi o modelo definido para representar o comportamento mecânico dos provetes. Inicialmente, foi visto que o modelo não se adaptava totalmente ao comportamento experimental após cerca de 20% da deformação. Os ensaios foram realizados com uma

limitação de deslocamento de 25 mm (aproximadamente 20% da deformação) a uma velocidade de deformação predefinida e, de seguida, o provete é descarregado à mesma velocidade.

Na Figura 4.6, é possível verificar, tal como sucedeu no caso da Figura 3.2 para a limitação de elongação de 60 mm, a descarga realizada no ensaio experimental não é ajustável ao modelo de Burgers para a limitação de 25mm.

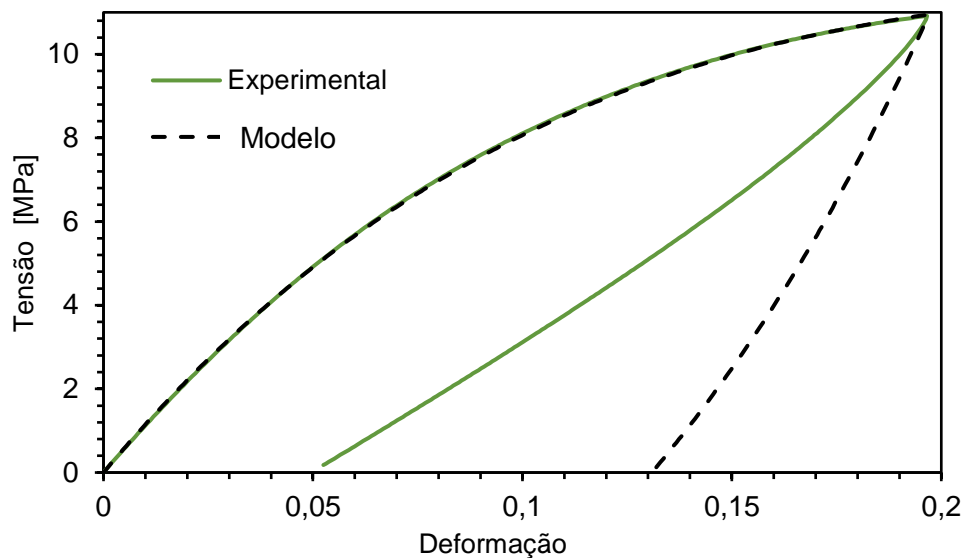


Figura 4.6 - Comparação do modelo com o ensaio experimental.

O modelo é ajustado ao ensaio de tração realizado, alterando as variáveis do próprio modelo até que haja um total ajuste do mesmo ao ensaio experimental. Os parâmetros do modelo são E_1 , η_1 , E_2 e η_2 que correspondem às constantes dos elementos do referido modelo, representado na Figura 4.7.

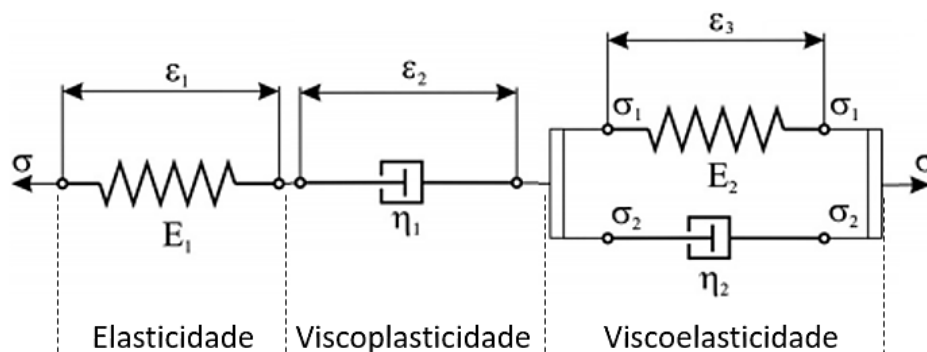


Figura 4.7 - Elementos do modelo de Burgers.

Através do ajuste dos parâmetros referidos anteriormente, é possível afinar a curva do modelo ao ensaio experimental. Com isto, pode retirar-se conclusões acerca do comportamento elástico, viscoelástico e viscoplástico do material em estudo. O valor das constantes dos elementos do modelo após o ajuste proporciona uma vez mais o modo de comparação e de influência da

velocidade de deformação, processo de fabrico e percentagem de argila contida na matriz polimérica.

4.2.1 ***Influência da velocidade de deformação e processo de fabrico***

A velocidade de deformação e o processo de fabrico foram estabelecidos como sendo fatores que influenciam o comportamento mecânico de um material viscoelástico.

Na secção 4.1, foi possível verificar as dependências da velocidade de deformação e do processo de fabrico através da análise visual da relação entre a tensão e a deformação dada pelo ensaio de tração. Nesta secção serão comparados os valores das constantes E_1, η_1, E_2 e η_2 usados no modelo de Burgers de modo a obter uma maior sensibilidade da influência dos dois parâmetros.

Na Tabela 4.2 estão registados os valores das constantes dos elementos do modelo de Burgers que melhor se ajustam à curva experimental do PBAT puro e processado realizados às velocidades de deformação de 5, 50 e 500 mm/min. Estes resultados são os que mais se ajustam às curvas experimentais tendo em conta a minimização do erro relativo e do erro quadrático médio relativo entre o modelo e a curva experimental. O erro quadrático médio relativo, EQMR, apresentado nas seguintes tabelas é dado pela seguinte expressão:

$$EQMR = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N \left(\frac{\sigma_{m,i} - \sigma_{exp,i}}{\sigma_{exp,i}} \right)^2}{N}} \quad (4.3)$$

onde,

$\sigma_{m,i}$ corresponde ao valor da tensão do modelo no instante i ;

$\sigma_{exp,i}$ corresponde ao valor da tensão da curva experimental no instante i .

A partir da Tabela 4.2 é possível verificar que para o mesmo material, a constante E_1 aumenta quando a taxa de deformação também aumenta. A constante E_1 corresponde ao módulo de elasticidade da componente elástica do material e a constante η_1 corresponde à constante de viscosidade da componente viscoplástica do modelo. Esta última diminui cerca de 1/10 quando a velocidade aumentou 10 vezes. Assim, consoante o aumento da taxa de deformação, a constante de elasticidade E_1 aumenta e a constante de viscosidade η_1 diminui.

Tabela 4.2 - Influência da velocidade de deformação nos parâmetros do modelo de Burgers para o PBAT puro e processado.

	PBAT Puro			PBAT Processado		
	5 mm/min	50 mm/min	500 mm/min	5 mm/min	50 mm/min	500 mm/min
E_1 [MPa]	114	120	125	119	124	134
η_1 [MPa · s]	19700	2090	227	19300	2090	225
E_2 [MPa]	*	*	*	*	*	*
η_2 [MPa · s]	*	*	*	*	*	*
EQMR	0,011	0,008	0,006	0,025	0,006	0,005

(*) – O valor da constante associada deve ser superior a 10^6

Através da análise dos modelos constatou-se que para os materiais PBAT puro e processado nas condições de velocidades de deformação descritas, o valor das constantes E_2 e η_2 devem apresentar um valor elevado para a curva do modelo ajustar à curva experimental.

O símbolo (*) foi utilizado nas tabelas seguintes para definir, exatamente, um valor elevado. Caso uma das constantes apresentarem um valor superior a 10^6 o outro valor torna-se irrelevante e não altera a característica da curva. Isto deve-se ao facto de a deformação correspondente à deformação viscoelástica se tornar desprezável em relação às deformações elástica e viscoplástica.

Recordando o modelo físico de Burgers, na zona correspondente à deformação viscoelástica, existem dois elementos em paralelo, mola e amortecedor, caracterizados pelas constantes E_2 e η_2 , respetivamente. Assim, se um dos parâmetros E_2 ou η_2 for muito elevado, a deformação correspondente à fração viscoelástica, torna-se desprezável quando comparadas às deformações elástica e viscoplástica. Com isto, é possível aferir que, para os provetes de PBAT puro e processado, a componente viscoelástica não é relevante no comportamento mecânico sendo as componentes elástica e viscoplástica mais significativas.

A Figura 4.8 mostra a comparação das curvas dadas pelo ensaio experimental e o modelo ajustado através da alteração das constantes dos elementos do modelo.

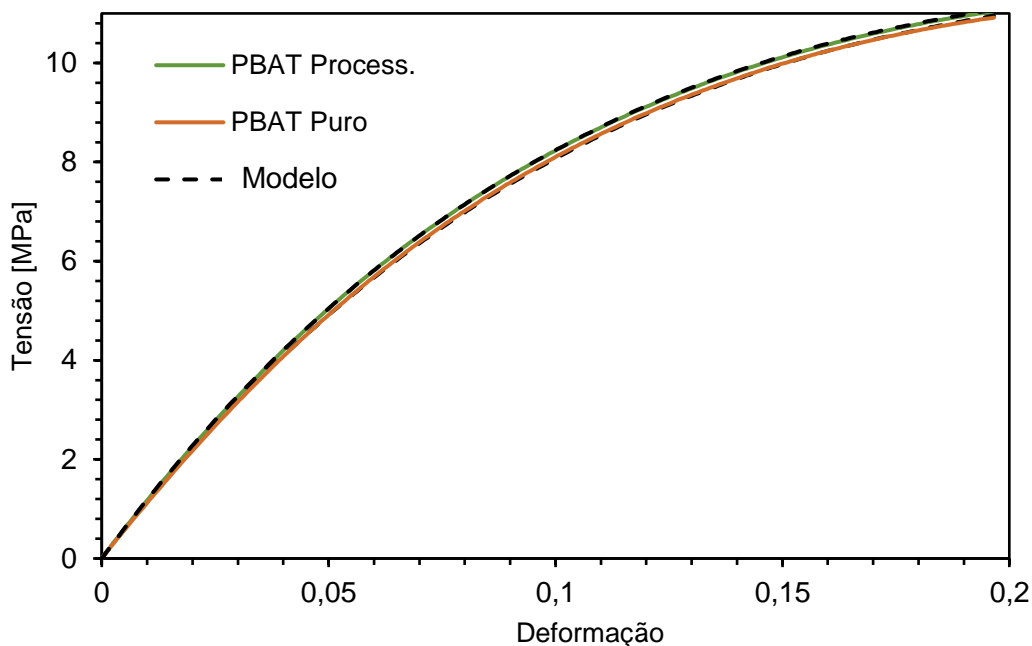


Figura 4.8 - Comparação da curva experimental com o modelo dos materiais PBAT puro e processado realizado a velocidade de deformação de 50 mm/min.

Através da consulta da Tabela 4.2, verifica-se que o módulo de elasticidade, E_1 , do polímero PBAT puro, para uma determinada velocidade de deformação, é inferior ao do polímero PBAT processado. A constante η_1 é ligeiramente inferior nas velocidades de 5 e 500 mm/min enquanto que se apresenta igual para a velocidade de 50 mm/min.

4.2.2 *Influência da argila C30B*

A introdução da argila C30B na matriz polimérica de PBAT mostrou-se como uma melhoria nas características mecânicas quando comparadas ao seu polímero no estado puro. A Figura 4.9 mostra a sua influência e a influência do aumento da sua percentagem nas propriedades mecânicas. Através do ajuste do valor das constantes dos elementos do modelo utilizado para descrever a relação tensão-deformação é possível ajustar de um modo satisfatório essa mesma relação.

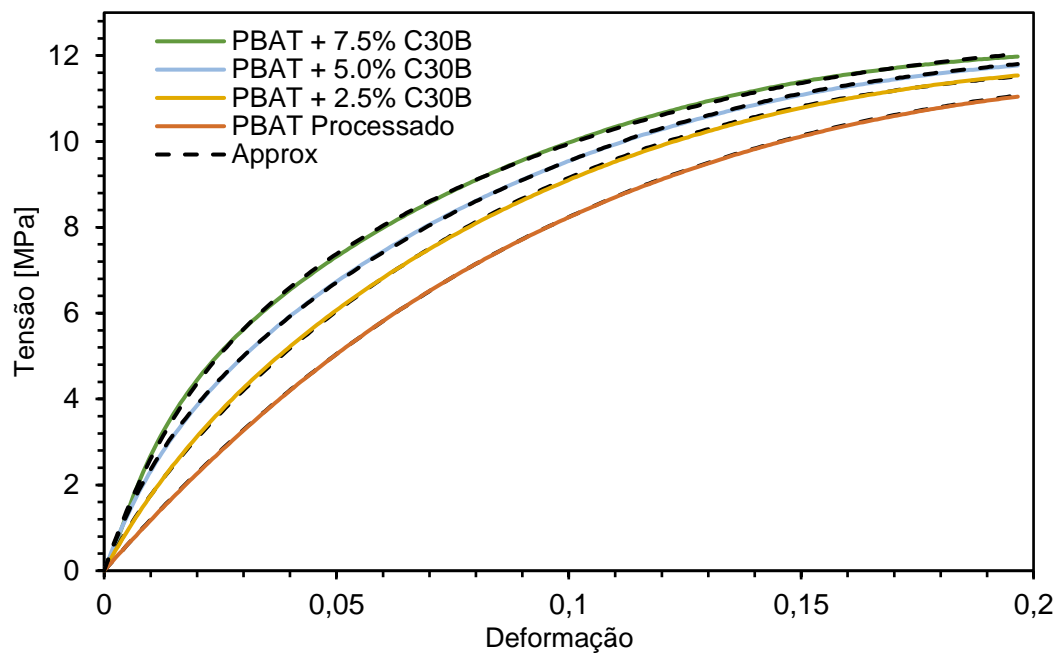


Figura 4.9 - Comparação da curva experimental com o modelo representando a influência da argila a velocidade de deformação de 50 mm/min.

Os parâmetros de ajuste do modelo servem para uma análise do comportamento elástico, viscoelástico e viscoplástico sobre a influência da argila C30B na matriz do polímero PBAT. Essa influência pode ser ilustrada sob a forma de uma tabela que nos dá a evolução dos parâmetros em função da percentagem de argila, para cada uma das três velocidades de deformação.

O módulo de elasticidade, E_1 , corresponde ao declive inicial da curva descrita pela relação entre a tensão e a deformação do material. Este parâmetro explica uma evolução maior ou menor da tensão para uma dada deformação inicial, ou seja, é este parâmetro responsável pela rigidez inicial da curva do modelo.

Através da Figura 4.9, pode-se verificar um aumento do declive da reta inicial do ensaio de tração com o aumento da percentagem de argila.

Na Tabela 4.3 estão representados os valores das constantes dos elementos do modelo que melhor descrevem o ensaio experimental realizado a uma velocidade de deformação de 5 mm/min. Tal como foi referido, o módulo de elasticidade aumenta com o aumento da percentagem de C30B.

Tabela 4.3 - Evolução dos parâmetros do modelo de Burgers com a percentagem de argila C30B em condições de velocidade de deformação de 5 mm/min.

	PBAT Processado	PBAT+2.5%C30B	PBAT+5%C30B	PBAT+7.5%C30B
E_1 [MPa]	119	180	270	380
η_1 [MPa · s]	19300	19750	20350	21400
E_2 [MPa]	*	390	290	255
η_2 [MPa · s]	*	11900	9800	9000
EQMR	0,025	0,011	0,002	0,003

(*) – O valor da constante associada deve ser superior a 10^6

O parâmetro E_2 corresponde ao módulo de elasticidade da fração viscoelástica do material e o seu valor está relacionado com a rigidez da região não linear da curva. Este diminuiu com o aumento da percentagem de argila nas condições indicadas.

Paralelamente ao que aconteceu com os módulos de elasticidade E_1 e E_2 , o coeficiente de viscosidade η_1 aumentou o seu valor com o aumento da percentagem de C30B enquanto que o coeficiente η_2 diminuiu, apesar de não ser uma diminuição muito significativa.

As Tabelas Tabela 4.4 e Tabela 4.5 mostram a evolução dos parâmetros do modelo de Burgers com o teor de C30B em condições de velocidades de deformação de 5 e 50 mm/min, respetivamente.

Tabela 4.4 - Evolução dos parâmetros do modelo de Burgers com a percentagem de argila C30B em condições de velocidade de deformação de 50 mm/min.

	PBAT Processado	PBAT+2.5%C30B	PBAT+5%C30B	PBAT+7.5%C30B
E_1 [MPa]	124	215	314	325
η_1 [MPa · s]	2090	2065	2140	2238
E_2 [MPa]	*	490	310	300
η_2 [MPa · s]	*	910	1000	1750
EQMR	0,032	0,008	0,008	0,055

O símbolo * revela que o valor da constante associada deve ser superior a 10^6

Tabela 4.5 - Evolução dos parâmetros do modelo de Burgers com a percentagem de argila C30B em condições de velocidade de deformação de 500 mm/min.

	PBAT Processado	PBAT+2.5%C30B	PBAT+5%C30B	PBAT+7.5%C30B
E_1 [MPa]	134	250	375	650
η_1 [MPa · s]	225	229	230	235
E_2 [MPa]	*	480	360	300
η_2 [MPa · s]	*	100	110	115
EQMR	0,005	0,010	0,017	0,016

(*) – O valor da constante associada deve ser superior a 10^6

Para os ensaios de tração realizados a velocidades de deformação de 50 e 500 mm/min, a os parâmetros E_1 , E_2 e η_1 descreveram a mesma evolução, ou seja, para valores de percentagem de argila maiores, os valores de E_1 e η_1 são maiores e E_2 menores. Contudo, os valores de η_2 aumentaram ao invés do que se sucedeu com os ensaios realizados a taxa de deformação de 5 mm/min.

Na Figura 4.10 mostra a evolução da constante da mola da componente elástica do modelo de Burgers com a velocidade de deformação e do material utilizado.

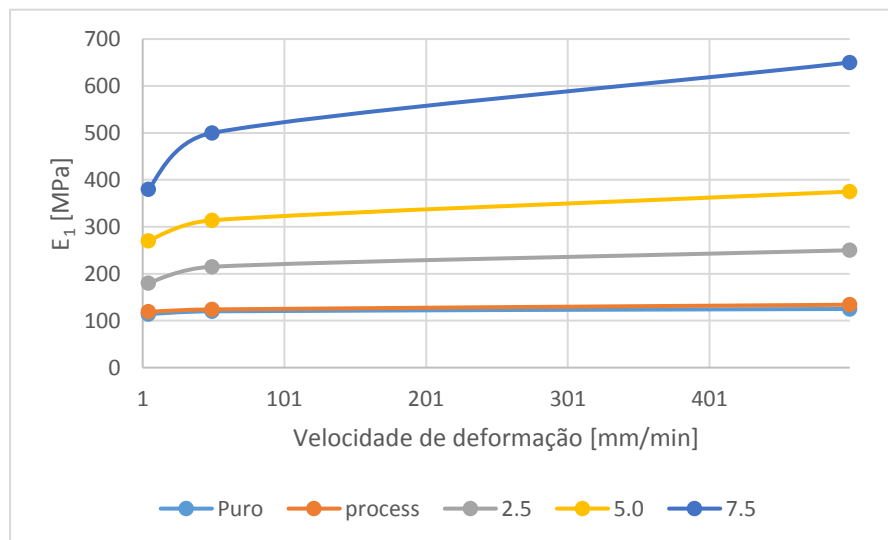


Figura 4.10 - Influência da velocidade de deformação e do material do provete no módulo de elasticidade E_1 .

O módulo de elasticidade da componente linear da curva do ensaio de tração aumenta ligeiramente com o aumento da velocidade de deformação. A percentagem de argila provoca o

mesmo efeito, podendo-se afirmar que o módulo de elasticidade aumenta com o aumento do teor de argila na matriz polimérica.

Na Figura 4.11 está representada a evolução da constante da mola da componente viscoelástica do modelo de Burgers com a velocidade de deformação e do teor de argila na matriz polimérica.

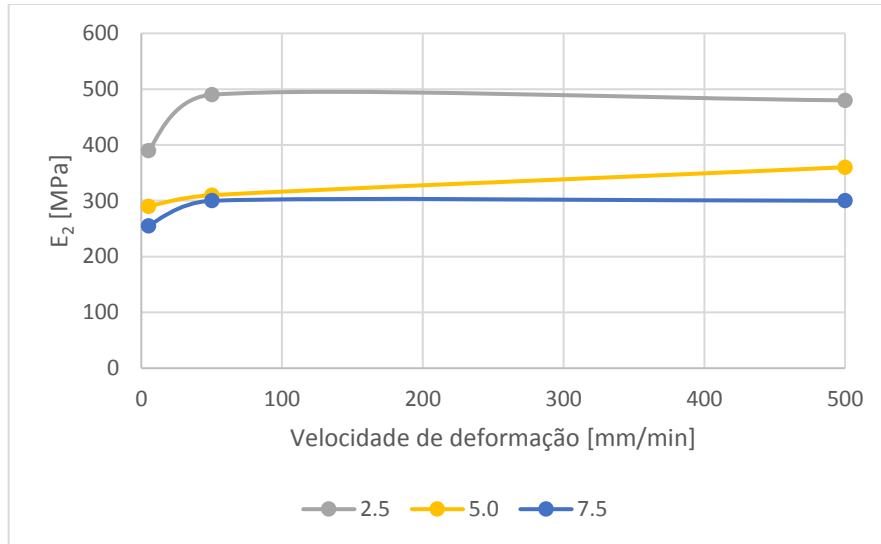


Figura 4.11 - Influência da velocidade de deformação e do material do provete no módulo de elasticidade E_2 .

Tal como já referido agora verificado na Figura 4.11, o módulo de elasticidade da componente não linear da curva, E_2 , aumentou com o aumento da velocidade de deformação. No entanto, com o aumento do teor de argila C30B, a constante E_2 diminui.

Na Figura 4.12 está representada a forma de como o parâmetro η_1 varia com as diferentes taxas de deformação e os diferentes tipos de provetes.

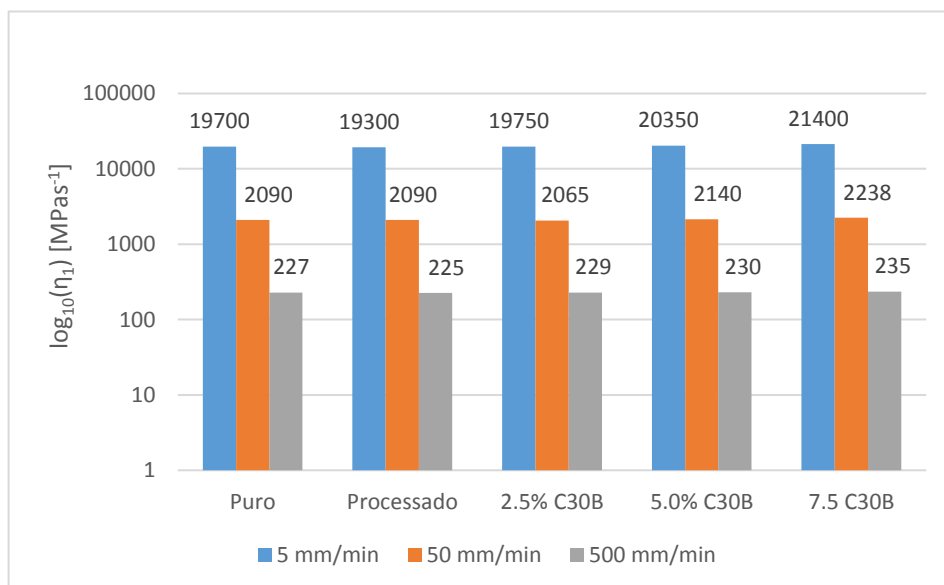


Figura 4.12 - Evolução do parâmetro η_1 com a velocidade de deformação e o tipo de material em escala logarítmica de base 10.

Os valores da constante de viscosidade da região viscoplástica, η_1 , são altamente influenciados pela velocidade de deformação, tal como referido anteriormente. É possível perceber que o valor da constante η_1 é tanto maior quanto menor for a velocidade de deformação. Verifica-se que, para cada velocidade de deformação, o coeficiente de viscosidade aumenta ligeiramente com o aumento do teor de argila. Comparando os valores do coeficiente de viscosidade dos provetes de PBAT puro e processado, verifica-se que este não varia significativamente.

A Figura 4.13 mostra a evolução do parâmetro de viscosidade correspondente à região viscoelástica, η_2 , consoante a percentagem de argila e da velocidade de deformação.

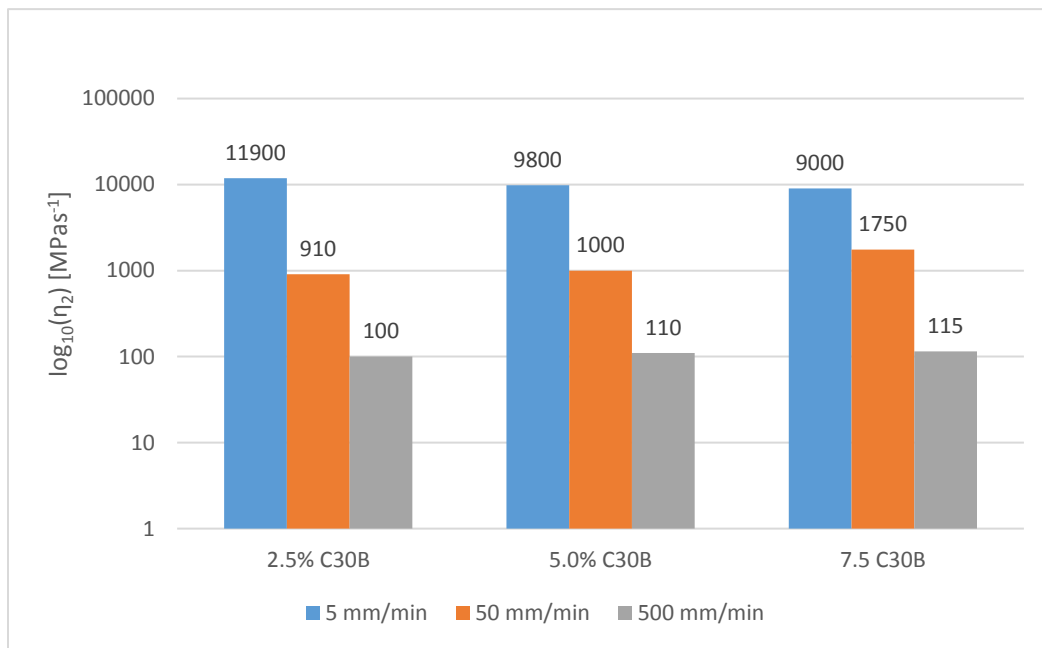


Figura 4.13 - Evolução do parâmetro η_2 com a velocidade de deformação e o tipo de material em escala logarítmica de base 10.

Verifica-se que, tal como o parâmetro η_1 , a constante η_2 é superior para valores de velocidade de deformação inferiores. Este parâmetro apresenta uma influência acentuada da velocidade de deformação, o que não acontece com a percentagem da argila C30B. Para a velocidade de deformação de 5 mm/min, verificou-se uma diminuição do valor de η_2 com o aumento de argila. Contudo, para as velocidades de 50 e 500 mm/min, verificou-se um aumento do valor da viscosidade com o aumento. Assim, visto que a variação do valor de η_2 não varia significativamente e para velocidades de deformação diferentes varia de forma desigual, não é possível concluir quanto à influência do teor de argila através da comparação com o modelo de Burgers.

4.2.3 Tempo de retardação

O tempo de retardação está associado ao movimento em grande escala na estrutura do polímero. O tempo de retardação, t_R , pode ser definido a partir das constantes do modelo de Burgers na região viscoelástica e é uma medida do tempo que demora a acumulação da deformação por fluência, ou seja, quanto menor o tempo de retardação, mais rápido se desenvolvem as deformações por fluência. O tempo de relaxação pode ser definido, através do modelo de Burgers, pela seguinte expressão:

$$t_R = \frac{\eta_2}{E_2} \quad (4.4)$$

Na Figura 4.14 está representado o tempo de relaxação em função de velocidade de deformação e da percentagem de C30B em escala logarítmica de base 10.

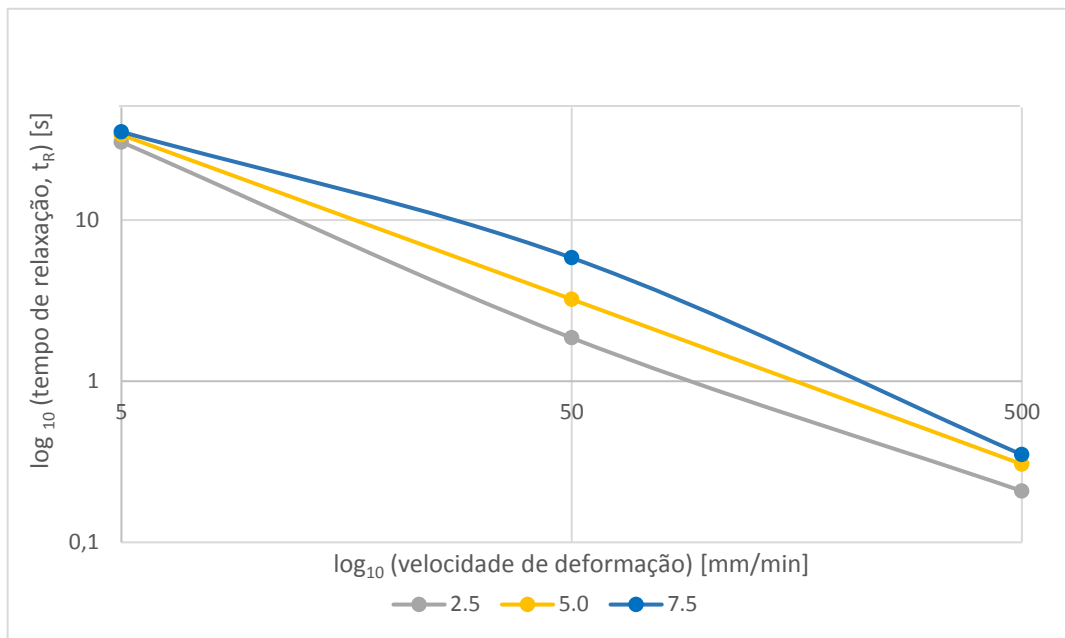


Figura 4.14 - Influência da velocidade de deformação e do teor de C30B no tempo de relaxação em escala logarítmica de base 10.

Nota-se uma clara influência da velocidade de deformação no tempo de relaxação. Para valores de velocidade de deformação superiores, o tempo de relaxação é inferior. Considerando uma velocidade de deformação em específico, repara-se que os provetes que contêm um teor da argila C30B superior apresentam um tempo de relaxação relativamente superior.

5 Conclusões

Os materiais nanocompósitos poliméricos surgiram como uma forma eficiente de melhorar as propriedades dos polímeros existentes. Neste trabalho foram caracterizados nanocompósitos do polímero poli (adipato de butileno-co-tereftalato de butileno) através da realização de ensaios de tração a diferentes taxas de deformação. Os nanocompósitos estudados neste trabalho consistem numa matriz polimérica com o reforço de nanopartículas da argila Cloisite 30B dispersas nessa matriz.

Os materiais poliméricos exibem um comportamento viscoelástico e foram utilizadas leis constitutivas baseadas em modelos mecânicos que o descrevem. O modelo de Burgers é constituído por elementos de mola e amortecedores organizados convenientemente de modo a caracterizar e ajustar o comportamento elástico, viscoelástico e viscoplástico. A caracterização mecânica foi obtida através da análise dos ensaios experimentais de tração e pela interpretação dos valores das constantes dos elementos do modelo utilizado que ajusta a curva do modelo à curva do ensaio experimental.

Foram analisadas a influência da velocidade de deformação, o processo de fabrico do polímero sem qualquer adição de nanopartículas de argila e a influência do teor de argila no comportamento mecânico.

Verificou-se que o módulo de elasticidade da região da curva aumenta com o aumento da velocidade de deformação. Verifica-se também um aumento significativo da tensão máxima com o aumento da taxa de deformação. A viscosidade correspondente à componente viscoplástica diminui cerca com uma razão de 1/10 quando a velocidade de deformação é 10 vezes superior.

Comparou-se o processo de fabrico do polímero sem carga e verificou-se que os processos adicionais de mistura e a extrusão não trazem melhorias significativas no comportamento mecânico do material PBAT.

A inclusão de nanopartículas de argila na matriz polimérica resultou numa melhoria bastante significativa. Realizaram-se ensaios com teores de 2,5%, 5% e 7,5% de C30B e verificou-se

que o material que continha a maior percentagem de argila foi aquele em que se obteve melhorias mais significativas nas propriedades mecânicas. O aumento da percentagem de argila proporcionou um aumento da tensão máxima e um aumento do módulo de elasticidade na zona linear. Possibilitou também um aumento na quantidade de dissipação de energia e da deformação permanente que, dependendo das aplicações podem ser bastante importantes.

Em suma, verificou-se que a percentagem de argila introduzida impôs um aumento da tensão máxima, da rigidez, da energia absorvida ou dissipada e da deformação permanente. em relação ao polímero no estado puro. A velocidade de deformação influenciou o comportamento mecânico do material estudado e o processo de fabrico adicional não trouxe melhorias significativas em relação ao material que foi apenas injetado a partir da matéria prima.

5.1 Trabalhos futuros

Sugere-se, para trabalhos futuros, o estudo da influência de argilas com diferentes tipos e graus de Cloisite que apresentam tipos de propriedades distintas, como por exemplos, a argila Cloisite 10A e Cloisite 20A e com uma maior variedade de percentagem dessa mesma argila.

A avaliação da caracterização mecânica foi efetuada apenas recorrendo a ensaios de tração. Recomenda-se a realização de diferentes tipos de ensaios que evidenciam a dependência temporal como ensaios de fluência, relaxação de tensões, ensaios de fadiga e análise mecânica dinâmica (DMA). Seria interessante a utilização de modelos constitutivos que permitissem traduzir as propriedades do material em função da frequência e posterior validação com ensaios dinâmicos, comparando as respostas do sistema em frequência.

Por fim, sugere-se a realização de ensaios de tração até à ocorrência da fratura, de modo a retirar conclusões sobre a tensão e a deformação a que ocorre a rotura sob a influência do teor de argila contida na matriz polimérica.

6 Referências

- A. K. Mohanty, M. Misra, G. Hinrichsen. 2000. "Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview." *Macromolecular Materials and Engineering* 276-277:1-24.
- Amanda, I.S.; Moraes, A. J. V.; Marion, B. D. G; Ferreira, L.S. 2014. As possibilidades da nanorobótica. Centro Universitário Salesiano do Estado de São Paulo.
- Bastarrachea, Luis, Sumeet Dhawan, Shyam S Sablani, Jae-Hyung Mah, Dong-Hyun Kang, Jinwen Zhang, and Juming Tang. 2010. "Biodegradable Poly (butylene adipate-co-terephthalate) Films Incorporated with Nisin: Characterization and Effectiveness against *Listeria innocua*." *Journal of food science* 75 (4):E215-E224.
- Bastioli, Catia. 2005. *Handbook of biodegradable polymers*: iSmithers Rapra Publishing.
- Bittmann, Birgit, Rebeca Bouza, Luis Barral, M González-Rodríguez, and María-José Abad. 2012. "Nanoclay-reinforced poly (butylene adipate-co-terephthalate) biocomposites for packaging applications." *Polymer Composites* 33 (11):2022-2028.
- Bizarria, Maria Trindade Marques. 2007. "Nanocompositos de poli (tereftalato de etileno) grau garrafa reciclado e montmorilonita organofílica." Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, Brasil.
- Boesel, LF. 2001. "Nanocompósitos de Poli (tereftalato de etileno) e Argila." Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, Brasil.
- Branco, CAG Moura. 1998. *Mecânica dos Materiais* Fundação Calouste Gulbenkian. Porto.
- Brito, GF, P Agrawal, EM Araújo, and TJA Mélo. 2011. "Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes." *Revista Eletrônica de Materiais e Processos* 6 (2):127-139.
- Brown, Roger. 2016. "Editorial." *Polymer Testing* 54:A1. doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2016.08.003>.
- Camargo, Pedro Henrique Cury, Kestur Gundappa Satyanarayana, and Fernando Wypych. 2009. "Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities." *Materials Research* 12:1-39.
- Canevarolo Jr, Sebastião V. 2002. *Ciência dos polímeros*, Artiber editora, São Paulo.
- Chanda, Manas, and Salil K Roy. 2006. *Plastics technology handbook*. Vol. 72: CRC press.
- Chieng, Buong Woei, Nor Azowa Ibrahim, and WMZ Wan Yunus. 2010. "Effect of organo-modified montmorillonite on poly (butylene succinate)/poly (butylene adipate-co-terephthalate) nanocomposites." *Express Polym Lett* 4 (7):404-414.
- Dana, J.D. 1956. *Manual de mineralogia*: Editorial Reverté.

- Doppalapudi, Sindhu, Sameer Katiyar, Abraham J Domb, and Wahid Khan. 2015. "Biodegradable natural polymers." In *Advanced Polymers in Medicine*, 33-66. Springer.
- Duran, Nelson, Paulo Cezar de Moraes, and Luiz Henrique Capparelli Mattoso. 2006. *Nanotecnologia: introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação*: Artliber.
- Ebert, Christoph, Werner Hufenbach, Albert Langkamp, and Maik Gude. 2011. "Modelling of strain rate dependent deformation behaviour of polypropylene." *Polymer Testing* 30 (2):183-187.
- Ebnesajjad, Sina. 2012. *Handbook of biopolymers and biodegradable plastics: properties, processing and applications*: William Andrew.
- Falcão, Gabriella AM, Maria BC Vitorino, Tatiara G Almeida, Marcelo AG Bardi, Laura H Carvalho, and Eduardo L Canedo. 2017. "PBAT/organoclay composite films: preparation and properties." *Polymer Bulletin*:1-14.
- Ferry, John D. 1980. *Viscoelastic properties of polymers*: John Wiley & Sons.
- Filipponi, Luisa, and Duncan Sutherland. 2013. "Nanotechnologies: Principles, Applications, Implications and Hands-on Activities." *Publications Office of the European Union, Luxembourg*.
- Findley, William N, and Francis A Davis. 2013. *Creep and relaxation of nonlinear viscoelastic materials*: Courier Corporation.
- Fornes, TD, and DR Paul. 2003. "Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories." *polymer* 44 (17):4993-5013.
- Gross, R. A., and B. Kalra. 2002. "Biodegradable polymers for the environment." *Science* 297 (5582):803-7. doi: 10.1126/science.297.5582.803.
- Guedes, Rui Jorge Sousa Costa de. 1997. "Previsão da vida útil de materiais compósitos de matriz polimérica." Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- Gupta, Rakesh K, Elliot Kennel, and Kwang-Jea Kim. 2009. *Polymer nanocomposites handbook*: CRC press.
- Hage Jr., Elias. 1998. "Aspectos históricos sobre o desenvolvimento da ciência e da tecnologia de polímeros." *Polímeros* 8:6-9.
- Horrocks, A Richard, and Dennis Price. 2001. *Fire retardant materials*: woodhead Publishing.
- Joshi, Mangala, Kushan Banerjee, R Prasanth, and Vikas Thakare. 2006. "Polymer/clay nanocomposite based coatings for enhanced gas barrier property."
- Kaplan, David L. 1998. "Introduction to biopolymers from renewable resources." In *Biopolymers from renewable resources*, 1-29. Springer.
- Kiliaris, P, and CD Papaspyrides. 2010. "Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: an overview of flame retardancy." *Progress in Polymer Science* 35 (7):902-958.
- Komatsu, Daniel, Harumi Otaguro, and Adhemar C. Ruvolo Filho. 2014. "Avaliação comparativa entre os nanocompósitos de argila motmorilonita/LLDPE e com hexaniobato de potássio/LLDPE: caracterização das propriedades mecânicas e de transporte." *Polímeros* 24:37-44.
- Lörcks, Jürgen. 1998. "Properties and applications of compostable starch-based plastic material." *Polymer degradation and stability* 59 (1-3):245-249.

- Lu, Tongqing, Jikun Wang, Ruisen Yang, and T. J. Wang. 2016. "A Constitutive Model for Soft Materials Incorporating Viscoelasticity and Mullins Effect." *Journal of Applied Mechanics* 84 (2):021010-021010-9. doi: 10.1115/1.4035180.
- Lu, Tongqing, Jikun Wang, Ruisen Yang, and TJ Wang. 2017. "A Constitutive Model for Soft Materials Incorporating Viscoelasticity and Mullins Effect." *Journal of Applied Mechanics* 84 (2):021010.
- Mata, Teresa M, Nídia S Caetano, and António A Martins. 2015. "Sustainability Evaluation of Nanotechnology Processing and Production." *CHEMICAL ENGINEERING* 45.
- McCrum, Norman Gerard, CP Buckley, and Clive B Bucknall. 1997. *Principles of polymer engineering*: Oxford University Press, USA.
- Mondal, Dibyendu, Biplab Bhowmick, Dipanwita Maity, Md Mollick, R Masud, Dipak Rana, Vivek Rangarajan, Ramkrishna Sen, and Dipankar Chattopadhyay. 2015. "Investigation on Sodium Benzoate Release from Poly (Butylene Adipate-Co-Terephthalate)/Organoclay/Sodium Benzoate Based Nanocomposite Film and Their Antimicrobial Activity." *Journal of food science* 80 (3):E602-E609.
- Osswald, Tim A, and Georg Menges. 2012. *Materials science of polymers for engineers*: Carl Hanser Verlag GmbH Co KG.
- ÖZDEN, GÜLSÜM. 2004. "Synthesis and Characterization of Polystyrene Clay Nanocomposites." *Springer Link* 42 (5):619-626.
- Paiva, Maria da Conceição. 2006. *Introdução aos Polímeros*. Universidade do Minho.
- Polanco-Loria, Mario, Arild H Clausen, Torodd Berstad, and Odd Sture Hopperstad. 2010. "Constitutive model for thermoplastics with structural applications." *International Journal of Impact Engineering* 37 (12):1207-1219.
- Quina, Frank H. 2004. "Nanotecnologia e o meio ambiente: perspectivas e riscos." *Química Nova* 27:1028-1029.
- Quispe, Pampa, Noe Benjamin, and Julio Roberto Bartoli. 2007. "Estudos de nanocompositos de poli (tereftalato de butileno) reciclado e argila montmorilonita organicamente modificada." Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas.
- Rauwendaal, Chris, and Pilar Noriega. 2001. *Troubleshooting the extrusion process*: Hanser.
- Rodrigues, André W., Maria I. Brasileiro, Williane D. Araújo, Edcleide M. Araújo, Gelmiros A. Neves, and Tomás J. A. de Melo. 2007. "Desenvolvimento de nanocompósitos polipropileno/argila bentonita brasileira: I tratamento da argila e influência de compatibilizantes polares nas propriedades mecânicas." *Polímeros* 17:219-227.
- Schultz, Amy Couch. 2007. Nanotechnology: Industrial Revolution or Emerging Hazard? In *Environmental Claims Journal*.
- Shahlari, Mahin, and Sunggyu Lee. 2008. "Biodegradable polymer/clay nanocomposites based on poly (butylene adipate-co-terephthalate) and poly (lactic acid)." AICHE annual meeting, conference proceedings, Philadelphia (USA).
- Siegenthaler, KO, A Kunkel, G Skupin, and M Yamamoto. 2011. "Ecoflex® and Ecovio®: biodegradable, performance-enabling plastics." In *Synthetic biodegradable polymers*, 91-136. Springer.
- Silva, Susana Patrícia Fernandes. 2013. "Estudo das propriedades mecânicas e de reacção ao fogo de nanocompósitos poliméricos." Engenharia Química, Tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

- Sinha Ray, Suprakas, and Masami Okamoto. 2003. "Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing." *Progress in Polymer Science* 28 (11):1539-1641. doi: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2003.08.002>.
- Song, J. H., R. J. Murphy, R. Narayan, and G. B. H. Davies. 2009. "Biodegradable and compostable alternatives to conventional plastics." *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* 364 (1526):2127-2139. doi: 10.1098/rstb.2008.0289.
- Sousa, SP. 1989. "Ciência e tecnologia de argilas." *Edgard Blucher Ltda, São Paulo–SP, v1*.
- Sousa, Susana Patrícia Bastos de. 2013. "Análise da segurança de nanocompósitos poliméricos ao fogo." Engenharia segurança e higiene ocupacionais, Tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- Spencer, PE, R Spares, J Sweeney, and PD Coates. 2008. "Modelling the large strain solid phase deformation behaviour of polymer nanoclay composites." *Mechanics of time-dependent Materials* 12 (4):313-327.
- Sperling, Leslie H. 2006. *Introduction to physical polymer science*: John Wiley & Sons.
- Tjong, SC, YZ Meng, and AS Hay. 2002. "Novel preparation and properties of polypropylene–vermiculite nanocomposites." *Chemistry of materials* 14 (1):44-51.
- Ward, Ian M, and Dennis W Hadley. 1993. *An introduction to the mechanical properties of solid polymers*: John Wiley & Sons Ltd.; John Wiley & Sons, Inc.
- Witt, U., T. Einig, M. Yamamoto, I. Kleeberg, W. D. Deckwer, and R. J. Müller. 2001. "Biodegradation of aliphatic–aromatic copolyesters: evaluation of the final biodegradability and ecotoxicological impact of degradation intermediates." *Chemosphere* 44 (2):289-299. doi: [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00162-4](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00162-4).
- Yamamoto, Motonori, Uwe Witt, Gabriel Skupin, Dieter Beimborn, and Rolf-Joachim Müller. 2005. "Biodegradable Aliphatic-Aromatic Polyesters:“Ecoflex®”." *Biopolymers Online*.
- Yang, Fang, and Zhaobin Qiu. 2011. "Preparation, crystallization, and properties of biodegradable poly(butylene adipate-co-terephthalate)/organomodified montmorillonite nanocomposites." *Journal of Applied Polymer Science* 119 (3):1426-1434. doi: 10.1002/app.32619.
- Zhang, Teng, Shaoting Lin, Hyunwoo Yuk, and Xuanhe Zhao. 2015. "Predicting fracture energies and crack-tip fields of soft tough materials." *Extreme Mechanics Letters* 4:1-8. doi: <https://doi.org/10.1016/j.eml.2015.07.007>.

Anexos

Anexo A - Resultados experimentais

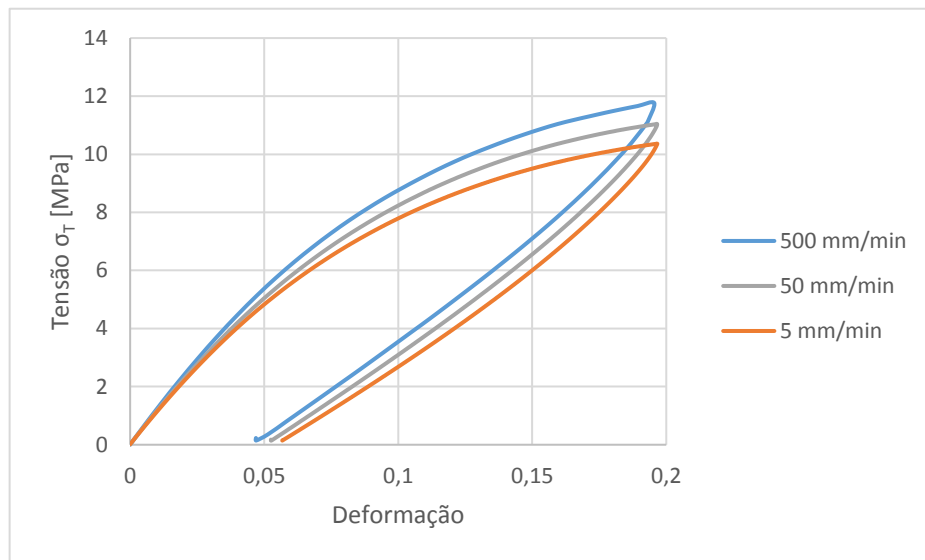


Figura A. 1 - Influência da velocidade de deformação do PBAT Processado.

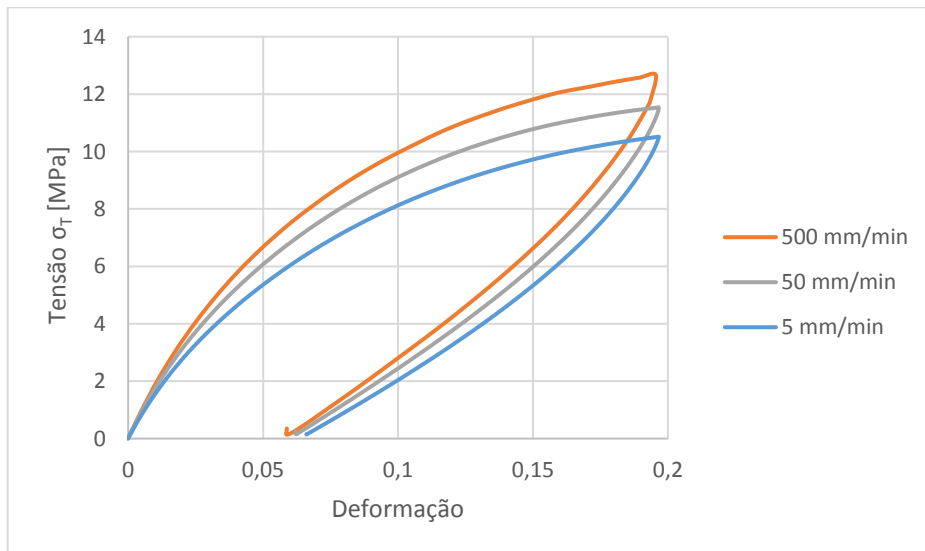


Figura A. 2 - Influência da velocidade de deformação do provete contendo a matriz do polímero PBAT e reforçado com 2.5% de C30B

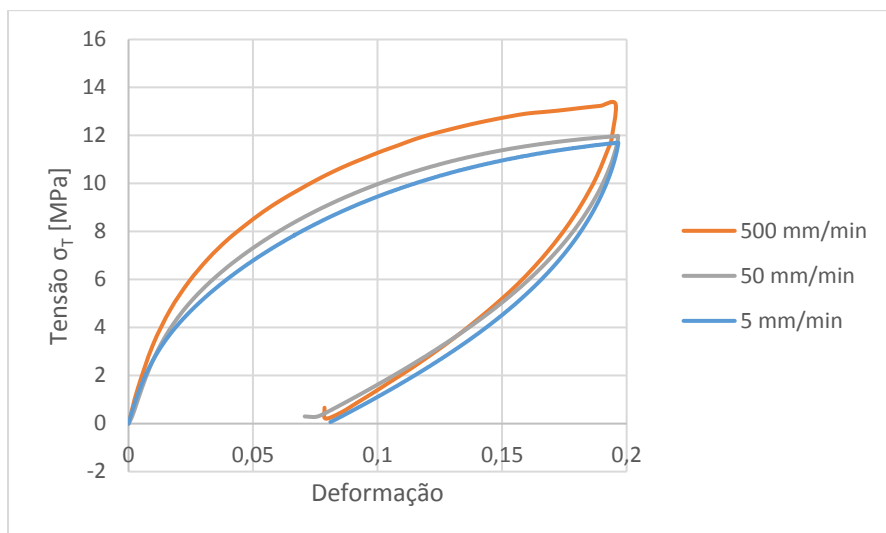


Figura A. 3 - Influência da velocidade de deformação do provete contendo a matriz do polímero PBAT e reforçado com 7.5% de C30B.

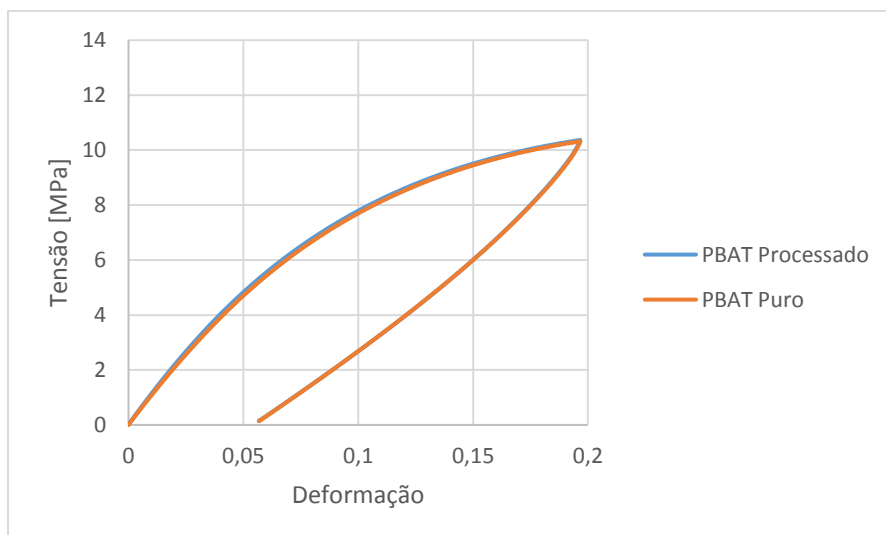


Figura A. 4 - Influência do processo de fabrico do provete a velocidade de deformação de 5 mm/min.

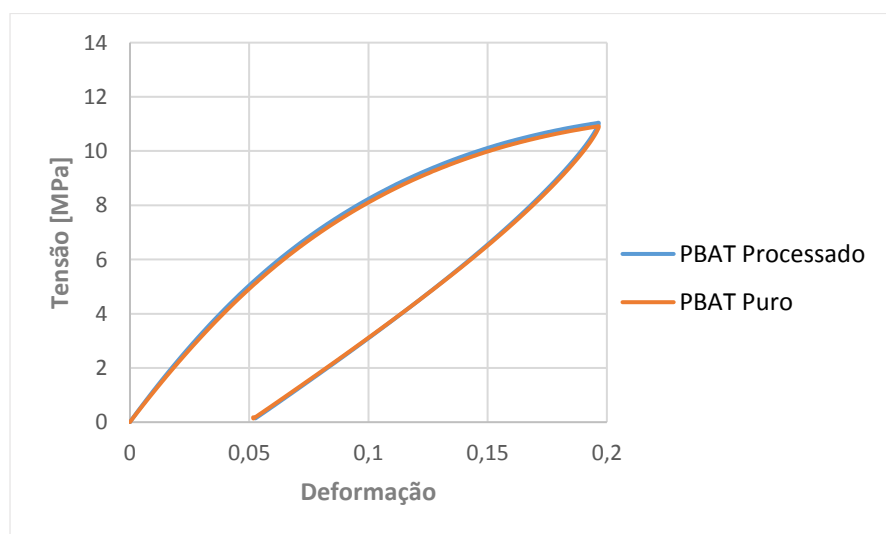


Figura A. 5 - Influência do processo de fabrico do provete a velocidade de deformação de 50 mm/min.

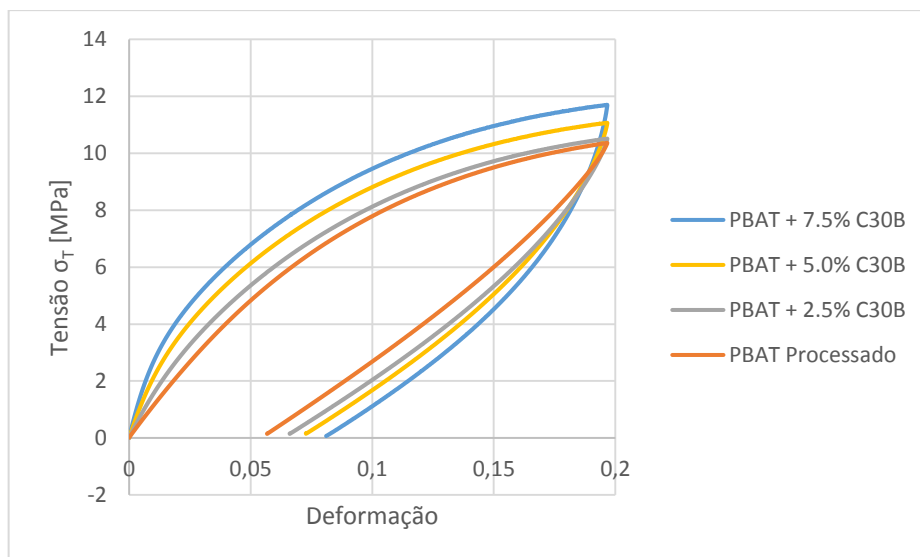


Figura A. 6 - Influência do teor da argila C30B a velocidade de deformação de 5 mm/min.

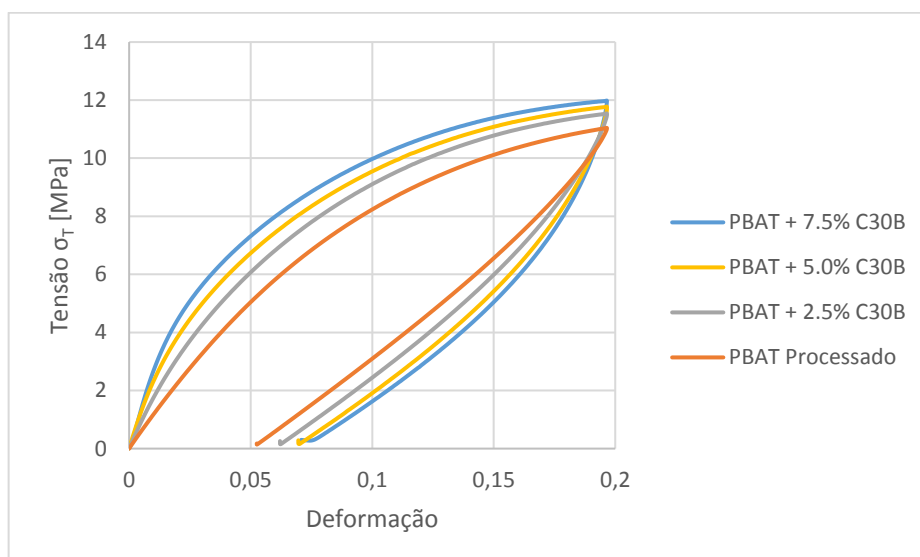


Figura A. 7 - Influência do teor da argila C30B a velocidade de deformação de 50 mm/min.